



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-9819-TDI/863

**ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DOS
CLOROFLUORCABONETOS CFC-11 E CFC-12 NA BAIXA
ATMOSFERA EM REGIÕES REMOTAS, RURAIS E
URBANAS NO BRASIL**

Luciano Marani

Dissertação de Mestrado em Geofísica Espacial, orientada peloS Drs. Plínio Carlos Alvalá e Edith Vasconcellos Andrade Marinho, aprovada em 25 de fevereiro de 2003.

551.510.412

MARANI, L.

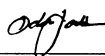
Estudo das concentrações dos clorofluorcarbonetos CFC-11 e CFC-12 na baixa atmosfera em regiões remotas, rurais e urbanas no Brasil / L. Marani. – São José dos Campos: INPE, 2003.

81p. – (INPE-9819-TDI/863).

1.Mudança climática. 2.efeito estufa. 3.Composição atmosférica. 4.Clorofluorcarbonos. 5.Emissão. I.Título.

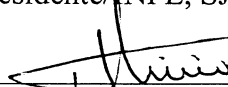
Aprovado pela Banca Examinadora em
cumprimento a requisito exigido para a
obtenção do Título de **Mestre em
Geofísica Espacial.**

Dr. Delano Gobbi



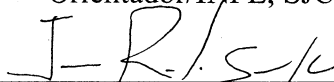
Presidente/INPE, SJCampos-SP

Dr. Plínio Carlos Alvalá



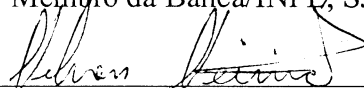
Orientador/INPE, SJCampos-SP

Dr. Jonas Rodrigues de Souza



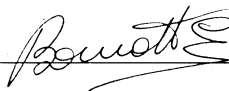
Membro da Banca/INPE, SJCampos-SP

Dr. Nelson Veissid



Membro da Banca/INPE, SJCampos-SP

Dr^a Christine Laure Marie Bourotte



Membro da Banca
Convidada IG/USP, São Paulo-SP

Candidato: Luciano Marani

São José dos Campos, 25 de fevereiro de 2003.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao Dr. Plínio Carlos Alvalá e a Dra. Edith Vasconcellos de Andrade Marinho, pela orientação durante toda a realização deste trabalho. Também agradeço-os por não terem sido apenas meus orientadores, mas também meus amigos, dando-me apoio e compreensão durante os últimos dois anos.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), ao Laboratório de Ozônio do INPE de São José dos Campos pelo apoio; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Aos docentes e pesquisadores do curso de Geofísica Espacial do INPE.

Aos técnicos Domingos, Willian, Angélica, Manguera e Marcelo, do Laboratório de Ozônio, por todo o auxílio durante a realização de todo este trabalho.

À bibliotecária Sílvia e demais funcionários, sempre rápidos e eficientes para atender as solicitações de artigos.

Aos meus amigos Renato e Elisangela, que muito me ajudaram nas coletas diárias em São Paulo.

Aos muitos colegas e amigos de São José dos Campos que, direta ou indiretamente, contribuíram muito para a realização deste trabalho.

E em especial à minha família, que mesmo distante sempre me incentivou e apoiou em todos os momentos.

RESUMO

Os clorofluorcarbonetos (CFCs), a maioria deles de origem antropogênica, foram utilizados durante muitos anos nos ciclos de refrigeração e na indústria química. Atualmente sua produção e comercialização são controladas, pois esses gases são os principais responsáveis pela diminuição global e buraco na camada de ozônio. Este trabalho teve como objetivo estudar a distribuição das razões de mistura do CCl_3F (CFC-11) e do CCl_2F_2 (CFC-12) no Brasil. Faz-se uma primeira avaliação do comportamento destes gases na baixa troposfera em regiões remotas (Barra de Maxaranguape - 6°S; 35°O), rurais (Campo Grande - 20,5°S; 54,6°O e Maringá - 23,4°S; 51,9°O) e urbanas (São Paulo - 23,5°S; 46,6°O e São José dos Campos - 23,2°S; 45,9°O). Para a determinação das razões de mistura dos CFCs nas amostras coletadas foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa. Os resultados indicam que as variações latitudinais para ambos os gases são pequenas e as médias anuais para 2002 são próximas (Barra de Maxaranguape, CFC-11: $259,2 \pm 4,1$ pptv e CFC-12: $544,4 \pm 3,5$ pptv; Campo Grande, CFC-11: $257,6 \pm 2,2$ pptv e CFC-12: $543,7 \pm 3,2$ pptv; Maringá, CFC-11: $257,2 \pm 2,4$ pptv e CFC-12: $544,5 \pm 3,6$ pptv). Observa-se uma pequena variação sazonal, com mínimo nos meses de inverno, para o CFC-11 em Barra de Maxaranguape e Maringá. Esta sazonalidade é mais intensa no CFC-12, sendo observada nos três pontos de coleta. A razão de mistura do CFC-11 em Barra de Maxaranguape, adotado como "background", apresenta tendência de decréscimo de longo prazo em torno de 8 pptv/ano, enquanto permanece aproximadamente constante para o CFC-12. As medidas em regiões urbanas, como São Paulo e São José dos Campos, mostram que emissões de CFC-11, se existirem, são pouco significativas. Ao contrário, observou-se uma grande variação espacial e temporal do CFC-12 em São Paulo e São José dos Campos, com mínimo de 551,1 pptv e máximo de 1395,8 pptv, a qual indica, como esperado, a presença de fontes localizadas, com emissões intensas, em regiões urbanas.

STUDY OF THE CHLOROFLUOROCARBONS 11 AND 12 IN THE LOWER ATMOSPHERE IN REMOTE, RURAL AND URBAN AREAS IN BRAZIL

ABSTRACT

Chlorofluorocarbons (CFCs) were intensively used for refrigeration, production of aerosols and foams. Presently, their production and trade are controlled, because of their role in ozone depletion. This work presents a study of atmospheric chlorofluorocarbons CCl_3F (CFC-11) and CCl_2F_2 (CFC-12) in the lower troposphere of remote regions in Brazil (*Barra de Maxaranguape* - 6°S; 35°O; *Campo Grande* - 20.5°S; 54.6°O and *Maringá* - 23.4°S; 51.9°O), daily and spatial variations in urbanized areas (*São Paulo* - 23.5°S; 46.6°O and *São José dos Campos* - 23.2°S; 45.9°O). For quantitative determination of CFCs concentrations, a gas chromatograph with electron capture detector (ECD) was optimized. Surface data for both CFCs showed no latitudinal variation. The annual averages for 2002 were: *Barra de Maxaranguape*, CFC-11: 259.2 ± 4.1 pptv and CFC-12: 544.4 ± 3.5 pptv; *Campo Grande*, CFC-11: 257.6 ± 2.2 pptv and CFC-12: 543.7 ± 3.2 pptv; *Maringá*, CFC-11: 257.2 ± 2.4 pptv and CFC-12: 544.5 ± 3.6 pptv. The monthly averages of CFC-11 for *Barra de Maxaranguape* and *Maringá* showed a small seasonal variation, with minimum during winter (June/July). The observed CFC-12 concentrations at the three remote locations presented a more pronounced seasonal variation than that observed in CFC-11, with same time of minimum. In *Barra de Maxaranguape* the CFC-11 concentration showed a decreasing trend, with a rate of about 8 pptv/year, while the CFC-12 concentration did not show any annual variation. On the contrary, there is a large spatial and temporal variation in the concentration of CFC-12 in the urban areas, ranging from 551.1 pptv to 1,395.8 pptv.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS **LISTA DE TABELAS**

<u>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</u>	17
1.1. Objetivos Gerais	20
1.2. Objetivos Específicos	21
<u>CAPÍTULO 2 - O CFC-11 E O CFC-12 NA ATMOSFERA</u>	23
2.1. Origem e Evolução dos CFCs na Atmosfera Terrestre.....	23
2.2. A Participação do CFC-11 e do CFC-12 no Efeito Estufa	26
2.3. A Participação do CFC-11 e do CFC-12 na Química de Destruição do Ozônio Estratosférico.....	29
2.4. Concentrações do CFC-11 e do CFC-12 em Escala Regional.....	15
<u>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA</u>	35
3.1. Locais de Amostragem	35
3.2. Coleta das amostras	36
3.3. Análise das Amostras – Cromatografia Gasosa	39
3.4. Seleção dos Dados.....	44
<u>CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	45
4.1. Observações de "Background" em Estações de Monitoramento.....	45
4.1.1. CFC-11	46
4.1.2. CFC-12	51
4.2. Observações na Região Metropolitana de São Paulo	55
4.2.1. <i>Distribuição Espacial</i>	55
4.2.2. <i>Observações Diárias</i>	61
<u>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u>	69
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	73
<u>APÊNDICE A – TABELAS</u>	79

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 - Médias mensais da razão de mistura de CFC-11 (a) e CFC-12 (b), medidas em amostras de ar coletadas em estações da NOAA/CMDL, desde 1977 até setembro de 2001.....	25
2.2 - Representação esquemática do Efeito Estufa.....	27
2.3 - Imagem obtida em 30 de setembro de 1998, com o instrumento TOMS, a bordo do satélite <i>Earth Probe</i> , da NASA, mostrando o Buraco na camada de ozônio em sua maior extensão já atingida	31
2.4 - Médias horárias (a) e diárias (b) da razão de mistura para o CFC-11 (- -) e CFC-12 (—), mostrando respectivamente os ciclos diário e semanal na razão de mistura	33
3.1 - Mapa do Brasil mostrando os pontos de coleta de amostras	35
3.2 - Mapa do Município de São Paulo mostrando os pontos de coleta de amostras	38
3.3 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás	40
3.4 - Diagrama do Detector de Captura de Elétrons (DCE).....	41
3.5 - Cromatograma de uma análise no cromatógrafo CP-3800, da Varian. São mostrados os picos dos CFC-12 (3,38 minutos) e CFC-11 (5,48 minutos)	42
4.1 - Razão de mistura do CFC-11 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá. Os pontos representam as médias dos pares de cilindros analisados, de fevereiro de 2001 a novembro de 2002	47

4.2 - Médias mensais da razão de mistura do CFC-11 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá e médias móveis para 3 meses	48
4.3 - Médias mensais da razão de mistura do CFC-11 em São José dos Campos entre março e novembro de 2002. A reta vermelha mostra a média da razão de mistura em Barra de Maxaranguape no mesmo período.....	50
4.4 - Razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá. Os pontos representam as médias dos pares de cilindros analisados, de fevereiro de 2001 a novembro de 2002	52
4.5 - Médias mensais da razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá e médias móveis para 3 meses	53
4.6 - Médias mensais da razão de mistura do CFC-11 em São José dos Campos entre março e novembro de 2002. A reta vermelha mostra a média da razão de mistura em Barra de Maxaranguape no mesmo período.....	54
4.7 - Distribuição espacial da razão de mistura do CFC-11 sobre a região metropolitana de São Paulo nas 7 campanhas de coleta, realizadas entre os meses de abril e outubro de 2002 e a direção dos ventos	57
4.8 - Distribuição espacial da razão de mistura do CFC-12 sobre a região metropolitana de São Paulo nas 7 campanhas de coleta, realizadas entre os meses de abril e outubro de 2002 e a direção dos ventos	60
4.9 - Razões de mistura para o CFC-11 e para o CFC-12 obtidas entre os dias 15 e 28 de junho de 2002 na região da USP. Também é mostrada a temperatura no momento de cada coleta.....	62
4.10 - Razões de mistura para o CFC-11 e para o CFC-12 obtidas entre os dias 27 de junho e 05 de julho de 2002 na região da USP. Também é mostrada a temperatura no momento de cada coleta.....	63

4.11 - Razões de mistura para o CFC-11 e para o CFC-12 obtidas entre os dias 19 de novembro e 09 de dezembro de 2002 na região da USP. Também é mostrada a temperatura no momento de cada coleta.....	64
4.12 - Médias diárias das razões de mistura para o CFC-11 e o CFC-12 na região da USP	66

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 - Principais características dos CFC-11 e CFC-12 na troposfera	24
2.2 - Tempo de vida, GWP para diversos períodos de integração (20, 100 e 500 anos) e forçante radiativo para os principais gases do efeito estufa	28
3.1 - Locais de amostragem utilizados na observação de variações espaciais nas razões de mistura dos CFCs 11 e 12 na cidade de São Paulo	39
4.1 - Médias da razão de mistura do CFC-11 e do CFC-12 nos períodos de inverno e verão para as coletas realizadas em Barra de Maxaranguape e na região da USP	61
A.1 - Médias mensais da razão de mistura do CFC-11 (em pptv) nas regiões de Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá.....	79
A.2 - Médias mensais da razão de mistura do CFC-12 (em pptv) nas regiões de Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá.....	80
A.3 - Médias anuais da razão de mistura dos CFCs 11 e 12 em 2001 e 2002 na região de Barra de Maxaranguape, e 2002 em Campo Grande e Maringá	80
A.4 - Razão de mistura para o CFC-11 nas campanhas de coleta realizadas em São Paulo entre os meses de abril e outubro de 2002	81
A.5 - Razão de mistura para o CFC-12 nas campanhas de coleta realizadas em São Paulo entre os meses de abril e outubro de 2002	81

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Até o início da década de 70 não se pensava que a atividade humana poderia, de alguma forma, levar à destruição da camada de ozônio. Somente em 1974 foi proposto que uma classe de gases quimicamente inertes, largamente utilizada, conhecida como clorofluorcarbonetos (CFCs), era transportada para a estratosfera. Uma vez na estratosfera esses gases poderiam ser dissociados por fótons solares energéticos e liberar o cloro, o qual participaria da destruição do ozônio estratosférico (Molina e Rowland, 1974; Stolarki e Cicerone, 1974). Posteriormente, mostrou-se que a ação dos CFCs não ocorre somente na estratosfera, através da redução na concentração global do ozônio, mas também na troposfera, atuando significativamente no balanço de radiação no sistema Terra-atmosfera (Ramanathan, 1975), o conhecido *Efeito Estufa*.

Além da redução das concentrações de ozônio em todas as latitudes, a ação do cloro na estratosfera da região antártica causa um fenômeno local conhecido como *Buraco na Camada de Ozônio*. Este é representado por uma diminuição sazonal e violenta da concentração de ozônio estratosférico sobre a região antártica (Chubachi, 1984; Farman et al., 1985; Stolarki et al., 1986) durante o início da primavera (normalmente de setembro a outubro). Apesar de ser um fenômeno natural, ocasionado por condições próprias da região (Solomon, 1990; Anderson et al., 1991; Schoeberl e Hartmann, 1991), este tem sido ampliado pela ação de átomos de cloro liberados pelos CFCs. Esses compostos são sintetizados e emitidos para a atmosfera tanto por processos industriais como por seu uso doméstico.

Observa-se uma tendência de diminuição no conteúdo de ozônio em diferentes latitudes (Reinsel et al., 1994). Em média, estima-se que o ozônio global está diminuindo a uma taxa de 4 a 5 % por década (WMO, 1998; IPCC, 1995). O

ozônio é o principal gás responsável pela absorção da radiação ultravioleta (UV) solar. A diminuição de sua concentração na estratosfera causa um aumento na incidência de UV na superfície do planeta, podendo ocasionar um crescimento no número de casos de doenças de pele, alterações no sistema imunológico, cataratas, entre outros efeitos danosos (Van der Leun e Gruijl, 1993).

Os CFCs, além de serem os principais responsáveis pela depleção do ozônio estratosférico, são gases radiativamente ativos (Ramanathan, 1975), e apesar de suas baixas concentrações (da ordem de centenas de partes por trilhão por volume - pptv), contribuem de maneira significativa para o efeito estufa. Eles absorvem a radiação planetária na região da chamada janela atmosférica (entre 7 e 14 μm) onde o CO_2 e o vapor d'água tem absorção pouco significativa (Vianello e Alves, 1991), e a reemitem, contribuindo para um aquecimento adicional da superfície terrestre.

Modelos mostram que, a médio e longo prazo, o aumento da temperatura global pode levar a um derretimento de parte das calotas polares que, juntamente com a dilatação térmica dos oceanos, causaria a elevação de alguns metros nos seus níveis (Cotton e Pielke, 1995). Diversas outras alterações climáticas poderão ocorrer, como secas prolongadas em algumas regiões atualmente férteis, ou precipitação em excesso em outras (Kirchhoff, 1992; IPCC, 1995). Em todos os cenários previstos, as alterações climáticas em longo prazo causariam mudanças profundas no planeta.

Durante a maior parte do século XX observou-se um grande aumento nas concentrações dos dois principais CFCs; CCl_3F (CFC-11) e CCl_2F_2 (CFC-12). As suas concentrações na troposfera passaram de zero para 266 pptv e 535 pptv, respectivamente, no final da década de 1990 (CMDL, 2001). Os avanços na compreensão dos mecanismos de destruição do ozônio levaram à realização da Convenção de Viena para a Proteção da Camada de Ozônio em

1995 e ao Protocolo de Montreal (“Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer”), em 1987. Este tratado propôs inicialmente uma redução progressiva na produção dos principais CFCs até atingir sua completa eliminação. Emendas e ajustamentos posteriores, como as Emendas de Londres, em 1990, e de Copenhague, em 1992, o Ajustamento de Viena, em 1995 e as Emendas de Montreal, em 1997, e Pequim, em 1999, acrescentaram outros gases, como os halons (compostos contendo bromo e utilizados principalmente em extintores de incêndio) e compostos como os HCFCs e HFCs que também podem destruir o ozônio estratosférico (Montzka et al., 1996; McFarland, 2000). Estas emendas e ajustamentos também fixaram cronogramas para a redução e eliminação destes gases. No caso dos CFCs 11 e 12, os países considerados desenvolvidos deveriam parar completamente a produção destes compostos até 1 de janeiro de 1996, enquanto os países em desenvolvimento (entre eles o Brasil) devem seguir um plano de redução contínua na produção que deve ser interrompida completamente até 2010 (UNEP, 1995).

A partir de 1990, os efeitos do Protocolo de Montreal e emendas começaram a ser observados nas concentrações medidas na troposfera remota, embora com diferentes comportamentos. A concentração do CFC-11 parece ter atingido um equilíbrio entre emissão e remoção entre 1993 e 1994, e a partir de então sua razão de mistura tem decrescido a uma taxa de aproximadamente 5,6 pptv/ano. A concentração do CFC-12 ainda continua aumentando, embora à taxas bem menores (em torno de 2 pptv/ano), espera-se que comece a decrescer em torno de 2002 e 2004 (CMDL, 2001).

O monitoramento das concentrações atmosféricas de CFCs tem sido feito sistematicamente por diversos grupos, mesmo depois da assinatura do Protocolo de Montreal (Elkins et al., 1993; Montzka et al., 1996). Esse monitoramento continua sendo importante na avaliação do balanço global e estimativa dos respectivos tempos de residência atmosféricos. No entanto,

medidas diretas realizadas em áreas de fontes potenciais, tais como as áreas urbanas, fornecem subsídio para avaliar como ocorrerá a recuperação do ozônio estratosférico.

Montzka et al. (1996, 1999) colocam que ainda existem muitas incertezas em relação ao momento e magnitude das liberações dos halocarbonos para a atmosfera. Estas incertezas derivam dos diferentes usos para cada CFC, do tempo de residência destes gases na troposfera, da provável existência de produções ilícitas e de emissões residuais esporádicas.

Uma quantidade significativa ainda deve estar armazenada, principalmente em sistemas de refrigeração e em espumas. Alguns trabalhos realizados em centros urbanos (Wang et al., 1998; Ho et al., 1998) evidenciaram a existência de variações espaciais nas razões de mistura dos CFCs, além do fato de as concentrações terem se mostrado bem acima do nível de “*background*”, o que indica a existência de fontes locais.

O cumprimento integral das medidas acertadas no Protocolo de Montreal tanto por países desenvolvidos quanto pelos países em desenvolvimento (como Brasil, China, Índia, entre outros) é essencial para a recuperação dos níveis de ozônio estratosférico. O monitoramento das concentrações dos CFCs em centros urbanos, onde a utilização desses gases é mais intensa, pode indicar se a redução da produção e utilização está ocorrendo nos termos do acordo.

1.1. OBJETIVOS GERAIS

Neste trabalho pretende-se avaliar as variações temporais, espaciais, além de estudar a existência e o comportamento de possíveis fontes (em áreas urbanas) dos dois principais CFCs (CFC-11 e CFC-12) na baixa troposfera no Brasil. Para este trabalho foram analisadas amostras de Campo Grande (MS), Maringá (PR), Natal (RN), São José dos Campos (SP) e São Paulo (SP).

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, pretende-se:

- (a) Estudar as variações latitudinais e temporais da concentração do CFC-11 e do CFC-12 através da coleta com posterior análise de 1 a 2 amostras semanais (duplicata), em Natal (RN), Campo Grande (MS), Maringá (PR) e São José dos Campos (SP).
- (b) Avaliar possíveis emissões do CFC-11 e do CFC-12 em áreas urbanas (São Paulo) através de coletas de amostras em 6 pontos selecionados, realizadas mensalmente.
- (c) Avaliar o ciclo semanal das concentrações do CFC-11 e do CFC-12, a partir de amostras coletadas diariamente num único ponto de São Paulo (USP), durante os meses de junho/julho e novembro/dezembro.

CAPÍTULO 2

OS CFCs 11 E 12 NA ATMOSFERA

2.1. ORIGEM E EVOLUÇÃO DOS CFCs NA ATMOSFERA TERRESTRE

Na busca por gases que não fossem tóxicos ou inflamáveis e pudessem ser utilizados como substitutos dos gases até então utilizados nos sistemas de refrigeração (a amônia e o dióxido de enxofre), substâncias químicas conhecidas atualmente como CFCs foram sintetizadas em 1928, e comercializadas a partir de 1931. Essas substâncias, compostas por átomos de carbono, flúor e cloro (daí seu nome), foram amplamente adotadas em outros processos industriais graças às suas propriedades químicas. Esses gases passaram a ser utilizados como refrigerantes em sistemas de refrigeração e ar condicionado (CFC-12 ou, quimicamente, CCl_2F_2), como espumantes na fabricação de plásticos (CFC-11 ou CCl_3F) e em propelentes do tipo aerosol (misturas de CFC-11 e CFC-12) (McFarland, 2000).

O seu uso industrial em larga escala causou um rápido aumento das suas concentrações na atmosfera durante o século passado. Estes gases mostraram-se inertes na troposfera e seu único sumidouro é o transporte para a estratosfera. Uma vez nesta região, eles podem ser fotodissociados pela radiação ultravioleta (UV) solar (Molina e Rowland, 1974; Stolarski e Cicerone, 1974), liberando átomos de cloro, que poderão vir a participar do ciclo catalítico de destruição do ozônio (O_3). Ramanathan (1975) mostrou que, além disso, tanto o CFC-11 quanto o CFC-12 são potencialmente capazes de influenciar a estrutura térmica da atmosfera, já que possuem fortes bandas de absorção na região de 7 a 14 μm (janela atmosférica), contribuindo assim de maneira significativa para o efeito estufa. Na Tabela 2.1 são descritas suas principais características na troposfera.

TABELA 2.1. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS CFC-11 E CFC-12 NA TROPOSFERA

	Tempo de Residência (anos)	Concentração Global Média (pptv)	Taxa Anual de Crescimento (pptv/ano)
CFC-11	45	267	- 5,6
CFC-12	100	537	2

FONTE: adaptada de CMDL (2001).

Após a aprovação do Protocolo de Montreal, em 1987, e de posteriores emendas, a produção e o uso de diversas substâncias que continham átomos de cloro foram restringidos, incluindo os CFCs. Diversos estudos (Elkins et al., 1993; Montzka et al., 1996; Montzka et al., 1999; CMDL, 2001) mostraram uma diminuição significativa na taxa de crescimento do CFC-12, projetando-se que, entre 2002 e 2004, atinja-se um valor máximo na sua concentração atmosférica, que passará então a decrescer. Já para o CFC-11 observou-se que o balanço entre fontes e sumidouros ocorreu entre 1992 e 1994; desde então sua concentração média global vem caindo de forma lenta. O comportamento da concentração global dos CFCs 11 e 12 pode ser visto na Figura 2.1. São mostradas as médias mensais da concentração troposférica dos CFCs desde 1977 até 2001, obtidas a partir de diversas estações espalhadas pelo globo, que fazem parte de rede da *National Oceanic and Atmospheric Administration* e *Climatic Monitoring and Diagnostics Laboratory* (NOAA/CMDL). A maioria dessas estações está localizada em ilhas do Oceano Pacífico, do Atlântico Norte e do Índico. Poucas estações localizam-se sobre os continentes (estando principalmente no Hemisfério Norte) e nenhuma na região do Atlântico Sul que faça medições da concentração de CFCs.

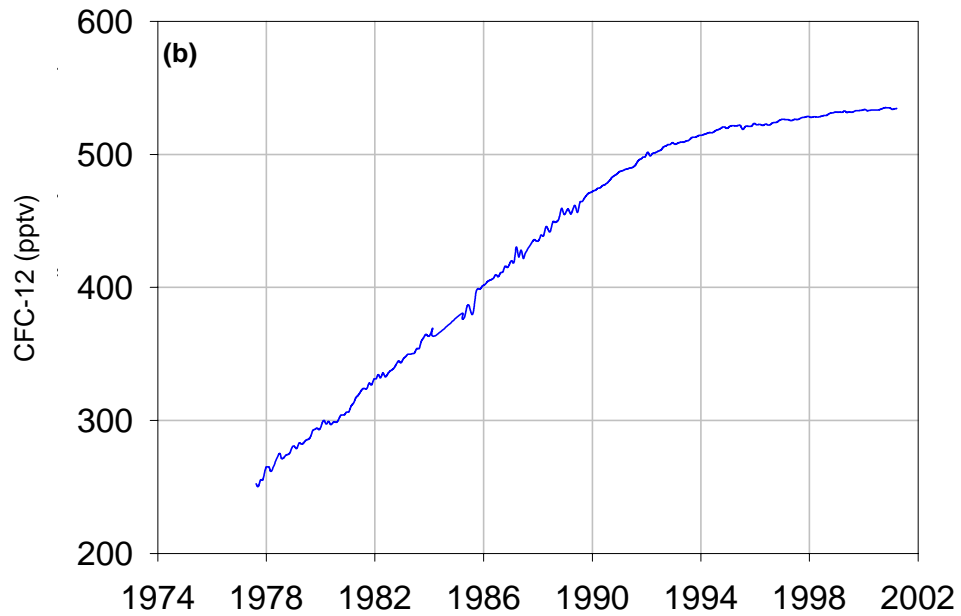
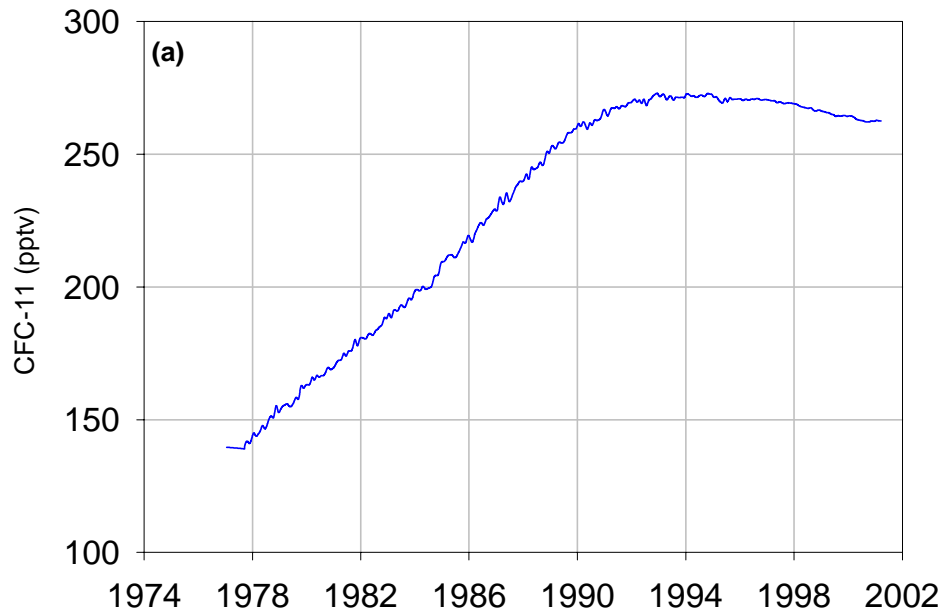


Fig. 2.1 – Médias mensais da razão de mistura de CFC-11 (a) e CFC-12 (b), medidas em amostras de ar coletadas em estações da NOAA/CMDL, desde 1977 até setembro de 2001.
FONTE: adaptada de NOAA (2002).

2.2. A PARTICIPAÇÃO DO CFC-11 E DO CFC-12 NO EFEITO ESTUFA

Quando a radiação solar atinge o planeta, grande parte é refletida de volta ao espaço pela atmosfera, nuvens e solo, resultando no albedo planetário. Para a Terra o albedo é de 0,31 (o que significa que 31 % da radiação incidente no topo da atmosfera é refletida de volta para o espaço), uma fração (24%) é absorvida pela atmosfera enquanto o restante (45%) atinge a superfície, onde é absorvida, aquecendo-a.

A Terra pode ser considerada um corpo em equilíbrio térmico, assim, a radiação absorvida pela superfície deve ser emitida por ela para que o equilíbrio seja mantido. A superfície da Terra, aquecida, reemite a radiação absorvida em comprimentos de onda maior, na faixa do infravermelho, chamada de radiação planetária. No seu caminho em direção ao espaço, parte dessa radiação é absorvida pela atmosfera, aquecendo-a. Somente 6% da radiação emitida pela superfície escapa diretamente para o espaço, principalmente na região espectral conhecida como “janela atmosférica”, entre 7 e 14 μm , onde a absorção pelo CO_2 e vapor d’água é fraca (Vianello e Alves, 1991). A atmosfera aquecida emite radiação em todas as direções e uma fração dessa radiação é absorvida novamente pela superfície terrestre, contribuindo para um aquecimento adicional, conhecido como efeito estufa. A Figura 2.2 ilustra o efeito estufa.

O crescimento na concentração dos gases responsáveis pela absorção da radiação planetária, chamados gases do efeito estufa, pode estar causando um aumento adicional de temperatura (Ramanathan et al., 1987), o que pode levar a um desequilíbrio ambiental. Estima-se que o aumento das concentrações de alguns gases (como o gás carbônico, o metano, o óxido nitroso e os CFCs) seja responsável por aumento de cerca de $0,3^\circ\text{C}$ na temperatura média global por década (com uma incerteza de $0,2^\circ\text{C}$ a $0,5^\circ\text{C}$ por década), mantidas suas atuais taxas de crescimento (Cotton e Pielke, 1995).

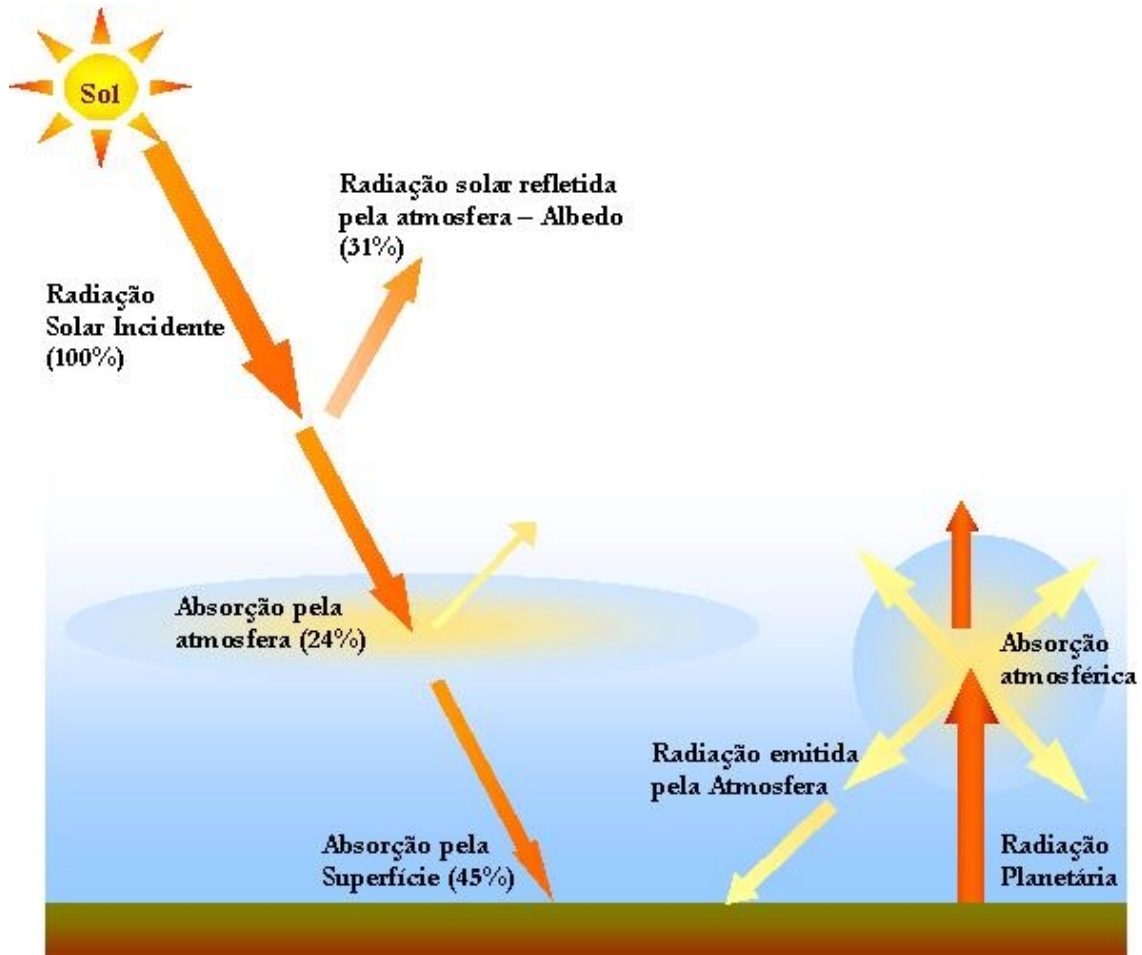


Fig. 2.2 – Representação esquemática do Efeito Estufa.

Entre os diversos gases do efeito estufa, os principais são o gás carbônico (CO_2), que é responsável por mais de 60% do aumento da temperatura, o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O), e os CFCs 11 e 12. Na Tabela 2.2 é mostrada a fração de contribuição de cada gás ao efeito estufa. Apesar de suas baixas concentrações (da ordem de partes por trilhão em volume – pptv) vê-se que a participação dos CFCs no efeito estufa é considerável (em torno de 12%). Os CFCs apresentam altos forçantes radiativos e potenciais de aquecimento global “GWP – Global Warming Potencial”, tornando relevante suas contribuições. Na Tabela 2.2 também são apresentados os tempos de

vida, o GWP (para diferentes intervalos de tempo) e forçantes radiativos, para os principais gases do efeito estufa.

TABELA 2.2. TEMPO DE VIDA, GWP PARA DIVERSOS PERÍODOS DE INTEGRAÇÃO (20, 100 E 500 ANOS) E FORÇANTE RADIATIVO PARA OS PRINCIPAIS GASES DO EFEITO ESTUFA

Gás	Tempo de Vida (anos)	Contribuição Relativa*	GWP			Forçante Radiativo (Wm^{-2})
			20 anos	100 anos	500 anos	
CO ₂	variável	60 %	1	1	1	0,073
CH ₄	12,2	15 %	72	28	9	$4,75 \times 10^{-3}$
N ₂ O	120	6 %	296	340	188	$3,37 \times 10^{-2}$
CFC-11	45	12 %	6100	4700	1700	0,280
CFC-12	100		9800	10600	5200	0,340

FONTE: Adaptada de Jain et al. (2000). * Adaptado de Krupa (1997).

O GWP de um gás é um índice que expressa quão efetivo este é para o efeito estufa. É medido em termos do efeito da introdução na atmosfera de uma molécula (ou grama) do gás em relação ao efeito da introdução de uma molécula (ou grama) de CO₂, calculado durante um certo período de tempo (período de integração). Este cálculo também leva em conta efeitos indiretos, como reações químicas que atuam como sumidouros do gás, mas que geram outros gases do efeito estufa. Para o gás carbônico o GWP é fixado como 1. Assim, dizer que o GWP do CFC-12, para um intervalo de 100 anos, é 10.600 equivale a dizer que a adição de uma molécula de CFC-12 equivale à adição de 10.600 moléculas de CO₂.

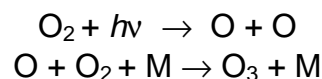
Além disso, os CFCs são gases com origem exclusivamente antrópica, ou seja, sua presença na atmosfera é devida apenas à sua liberação pelo homem (Butler et al., 1999), que o utilizou amplamente em processos industriais.

2.3. A PARTICIPAÇÃO DO CFC-11 E DO CFC-12 NA QUÍMICA DE DESTRUIÇÃO DO OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO

A camada de Ozônio é uma região da atmosfera terrestre onde a concentração de ozônio (O_3) atinge seu máximo valor. Tipicamente, está localizada entre 15 e 35 km de altitude (London, 1985; WMO, 1995). O ozônio é o principal responsável pela absorção da radiação solar na faixa do UV-A e UV-B, que são radiações nocivas à vida na Terra (Roy et al., 1994; Van der Leun e Gruijl, 1993; Karentz, 1994; Tevini, 1993).

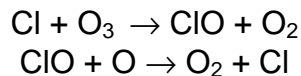
A formação da camada de ozônio pode ser compreendida com base no modelo simplificado de Chapman, onde se considera a atmosfera composta só de oxigênio. Ao atingir a região da estratosfera, a radiação ultravioleta causa a fotodissociação do oxigênio molecular (O_2), produzindo dois átomos de oxigênio atômico. Através da associação de um átomo de oxigênio com uma molécula de O_2 , em uma reação de três corpos, dá-se a produção do ozônio estratosférico.

Simbolicamente, podemos representar a sequência de reações que leva à produção do ozônio como:



Na estratosfera, os halogênios podem ser fotodissociados (Molina e Rowland, 1974; Stolarski e Cicerone, 1974), liberando átomos de cloro. Estes reagem rapidamente com o ozônio, produzindo óxido de cloro (ClO) e oxigênio molecular.

Por sua vez, o ClO reage com o oxigênio atômico, gerando oxigênio molecular, liberando o átomo de cloro:



Como se pode ver, o átomo de cloro (Cl) atua na reação de destruição do ozônio como um catalisador, de forma que um único átomo de cloro pode participar da destruição de milhares de moléculas de ozônio antes de ser removido do ciclo.

Assim, uma consequência do aumento na concentração de cloro, iodo e bromo na estratosfera é a diminuição da concentração de ozônio estratosférico (WMO, 1999), permitindo que a radiação UV penetre mais na atmosfera, até atingir a superfície. Outro fenômeno causado pelo aumento na concentração de Cl é a intensificação e ampliação de um fenômeno natural na região antártica, o Buraco na Camada de Ozônio (Solomon, 1990; Anderson et al., 1991; Schoeberl e Hartmann, 1991). Nessa região, no início da primavera, a liberação dos átomos de cloro que estavam confinados em nuvens estratosféricas, leva a uma brusca diminuição da concentração de ozônio, a qual dura algumas semanas.

Com o aumento do número de átomos de cloro livres, esse “buraco” teve seu tamanho ampliado, e tem se prolongado por alguns meses. Na Figura 2.3 é apresentada uma visão da coluna total de ozônio que é medida em unidades Dobson (1 Unidade Dobson = $2,69 \times 10^{16}$ moléculas/cm² à 0°C e 1 atm), centrada no pólo sul e obtida pelo instrumento TOMS, instalado no satélite *Earth Probe*, da NASA.

EP/TOMS Total Ozone for Sep 30, 1998

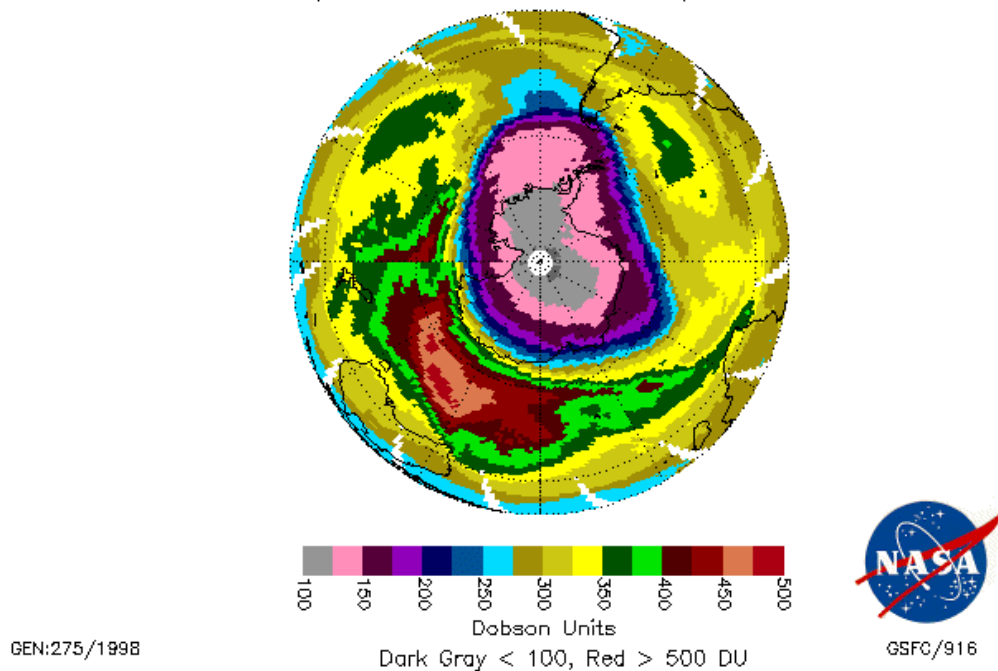


Fig. 2.3 – Imagem obtida em 30 de setembro de 1998, com o instrumento TOMS, a bordo do satélite *Earth Probe*, da NASA, mostrando o Buraco na camada de ozônio em sua maior extensão já atingida. FONTE: NASA (2002).

A fonte de cloro na estratosfera é a fotodissociação de moléculas complexas como os CFC-11 (CCl_3F), CFC-12 (CCl_2F_2), o CCl_4 , o CH_3CCl_3 , além de outras, que são produzidas na superfície terrestre e transportadas para a estratosfera. A intensa utilização de alguns desses compostos na indústria fez com que suas concentrações aumentassem de maneira significativa nas últimas décadas, de forma que a quantidade de átomos de cloro na estratosfera também aumentasse, levando a uma diminuição da concentração global de ozônio.

2.4. CONCENTRAÇÕES DO CFC-11 E DO CFC-12 EM ESCALA REGIONAL

As tendências globais de acúmulo de um gás traço são normalmente obtidas de séries temporais da razão de mistura em regiões remotas onde as massas de ar são bem misturadas e livres de fontes locais. Essas tendências são sinais de mudanças de emissões em escala global, mas resultam em pouca informação que possa ser utilizada para avaliar o cumprimento ao Protocolo de Montreal. Tendências na variabilidade de um gás traço em regiões próximas às fontes são indicadores sensíveis de mudanças nas emissões regionais (Hurst et al., 1998).

Diversos trabalhos em escalas regional e local mostram a existência de uma variação sazonal nas concentrações dos CFC-11 e CFC-12, que ocorre devido às mudanças nas taxas de emissão, remoção e transporte ao longo do ano (Hurst et al., 1998). Medidas horárias da concentração dos CFCs 11 e 12 mostram a existência de um padrão de variação tanto diário (Hurst et al., 1998; Ho et al., 1998), quanto semanal (Ho et al., 1998). Ho et al. (1998) obtiveram, para o CFC-12, o mínimo diário na razão de mistura em torno das 13:00 horas local, enquanto o máximo ocorre em torno da meia-noite. Já para o CFC-11, estes parecem estar deslocados, ocorrendo em torno das 18:00 horas (mínimo) e 04:00 horas (máximo). O padrão de variação diário, mostrado na Figura 2.4.a, parece estar relacionado às emissões locais e a evolução da camada limite planetária (*Planetary Boundary Layer* – PBL), que limita a profundidade vertical de mistura de emissões de fontes localizadas na superfície (Hurst et al., 1998; Ho et al., 1998). Este padrão se mostra estável durante a noite, sendo quebrado pelo aquecimento atmosférico durante o dia. Ho et al. (1998) também estudaram o comportamento semanal dos CFCs na região metropolitana de Nova Iorque, mostrado na Figura 2.4.b. Eles observaram que as concentrações apresentam valores máximos durante os dias úteis, atingindo um mínimo durante o final de semana, indicando uma relação com a atividade industrial e comercial.

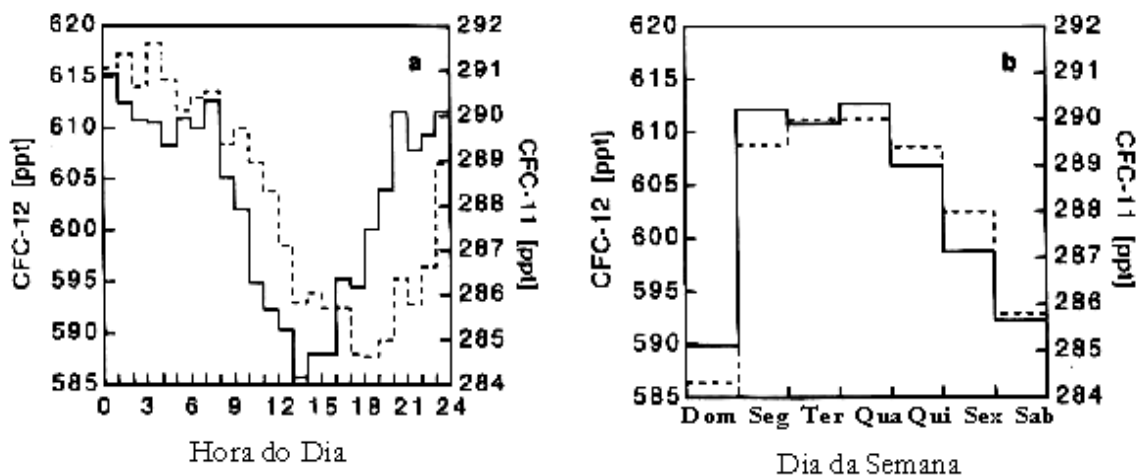


Fig. 2.4 – Médias horárias (a) e diárias (b) da razão de mistura para o CFC-11 (- -) e CFC-12 (—), mostrando respectivamente os ciclos diário e semanal na razão de mistura.
 FONTE: Adaptada de Ho et al. (1998).

Montzka et al. (1996, 1999) avaliam que ainda existem muitas incertezas quanto às atuais taxas de emissão de CFCs. Isto ocorre pois alguns países podem não estar cumprindo integralmente o Protocolo de Montreal. Além disso, não se tem controle de como e quando os CFCs estocados em sistemas de refrigeração ou aprisionados durante a fabricação de espumas serão liberados para a atmosfera, o que faz com que ainda exista, por alguns anos, uma grande fonte residual.

As medidas realizadas por Ho et al. (1998) em Nova Iorque, nos Estados Unidos da América, mostraram concentrações maiores que os níveis de *background* na troposfera remota, com valores em torno de 6% e 13% maiores para o CFC-11 e o CFC-12, respectivamente. Altas concentrações estão relacionadas à existência de emissões locais. Essas emissões podem ser estimadas a partir das variações espaciais das concentrações, que são maiores próximas às fontes. Como mostrado por Wang et al. (1998), as concentrações de CFC-12 apresentaram uma grande dependência espacial

sobre a cidade de Taipei, em Taiwan, o que implica na existência de fontes pontuais de emissão. Já as concentrações de CFC-11 parecem ser bem uniformes, o que sugere que as possíveis emissões podem não ser significantes, ou então ser bem reduzidas.

O Brasil é um dos signatários do Protocolo de Montreal e, sendo considerado um país em desenvolvimento, a produção e comercialização dos compostos halogenados (entre eles os CFCs, o CCl_4 , o CH_3CCl_3) deve ser reduzida em 75% até 2006 em relação aos níveis de 1995. Além disso, a produção deve ser encerrada completamente em 01 de janeiro de 2010 (UNEP, 1995). Assim, faz-se necessário um monitoramento contínuo tanto em termos local quanto regional que permitam avaliar como estes compostos serão liberados para a atmosfera.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1. LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Os locais de coletas de amostra estão marcados por pontos vermelhos na Figura 3.1, que apresenta o mapa do Brasil.



Fig. 3.1 – Mapa do Brasil mostrando os pontos de coleta de amostras (em vermelho).

Barra de Maxaranguape localiza-se 70 km ao norte da cidade de Natal (6°S; 35°O), na costa do nordeste brasileiro e recebe massas de ar vindas do Atlântico, livres de contaminação urbanas ou originárias de queimadas, tornando-se um local utilizado como controle para vários gases traços (Kirchhoff et al., 1989; Kirchhoff e Rasmussen, 1990; Kirchhoff e Marinho, 1989; Alvalá e Kirchhoff, 1998). A região de Campo Grande (20,5°S; 54,6°O) é caracterizada pela alta ocorrência de queimadas nos períodos de estiagem e por estar localizada em uma região de economia predominantemente rural. Maringá (23,4°S; 51,9°O) localiza-se em uma região influenciável por frentes frias. Além disso, a região apresenta várias cidades com mais de 100.000 habitantes em um raio de 200 km (como Londrina, Cambé, Maringá e Cascavel), com uma forte economia agro-industrial. A região metropolitana de São Paulo (23,5°S; 46,6°O) é um dos maiores aglomerados urbanos do planeta, com uma população de 17.834.664 de habitantes e densidade populacional de 2.215 pop/km² em 2000 (Prefeitura.SP, 2003), além de ser o principal pólo industrial do país. São José dos Campos (23,2°S; 45,9°O) representa um centro urbano de porte médio, e está localizada em uma região fortemente industrializada.

As coletas em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá permitiram a realização de uma primeira avaliação do comportamento do “*background*” das razões de mistura dos CFCs 11 e 12, e a influência de fontes continentais. Nas coletas realizadas em regiões urbanas e de grande industrialização, pôde-se avaliar a existência e distribuição de fontes, além do comportamento semanal das razões de mistura dos CFCs 11 e 12, relacionado à utilização industrial, comercial e residencial destes gases.

3.2. COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de ar são armazenadas em cilindros especiais de aço inoxidável com eletropolimento interno previamente evacuados à temperatura de 100°C, o

que evita contaminações a partir de resíduos de amostragens anteriores. A frequência das coletas é de duas a três vezes por semana em Natal, Campo Grande, Maringá e São José dos Campos.

Para evitar problemas de contaminação no momento da coleta, as amostras são colhidas em pares, com a ajuda de uma bomba compressora de diafragma, a uma pressão de 30 psi (aproximadamente 2 atm). A pressurização das amostras nos cilindros diminui a ocorrência de problemas de contaminação posteriores e auxilia na injeção das amostras no cromatógrafo. Os cilindros, após as coletas, retornam para São José dos Campos, onde as concentrações de CFC-11 e CFC-12 são determinadas através da técnica de cromatografia gasosa no Laboratório de Ozônio do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Para os estudos na cidade de São Paulo, foram realizadas campanhas com a coleta de amostras de ar em pontos distribuídos pela cidade, nos meses de abril, maio, junho, julho, agosto, setembro e outubro de 2002. A distribuição dos locais de coleta é mostrada na Figura 3.2. Para evitar contaminações por fontes estritamente locais, foram escolhidos pontos de coletas localizados em parques, a pelo menos 100 metros de distância de vias públicas e outros possíveis emissores, garantindo que o ar coletado seja representativo daquela região da cidade.

Os pontos 3, 4 e 5 não foram utilizados na campanha do mês de abril, enquanto os pontos 7 e 8 não foram utilizados nas demais.

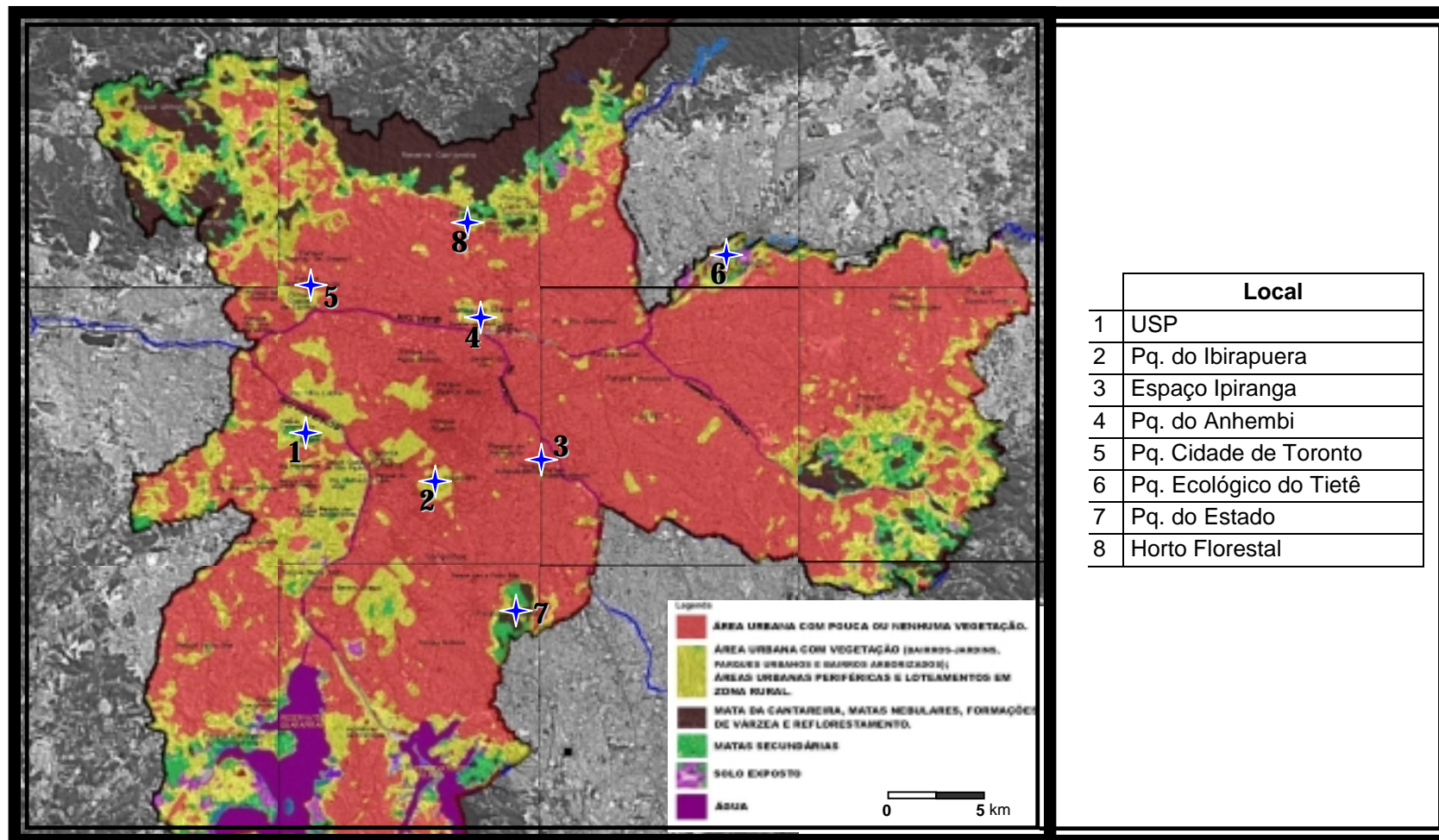


Fig 3.2 – Mapa do Município de São Paulo mostrando os pontos de coleta de amostras (estrelas).
 FONTE: Adaptada de Prodam (2002).

Esses pontos foram escolhidos de modo a adequar uma distribuição espacial com um menor tempo possível entre as amostragens. Os locais de coleta e os dias em que foram realizadas estão listados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. LOCAIS DE AMOSTRAGEM UTILIZADOS NA OBSERVAÇÃO DE VARIAÇÕES ESPACIAIS NAS RAZÕES DE MISTURA DOS CFCS 11 E 12 NA CIDADE DE SÃO PAULO

	Local	26/04	28/05	28/06	26/07	02/09	26/09	30/10
1	USP	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2	Pq. do Ibirapuera	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3	Espaço Ipiranga		✓	✓	✓	✓	✓	✓
4	Pq. do Anhembi		✓	✓		✓	✓	✓
5	Pq. Cidade de Toronto		✓	✓	✓	✓	✓	✓
6	Pq. Ecológico do Tietê	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7	Pq. do Estado	✓						
8	Horto Florestal	✓						

Entre os dias 15 e 28 de junho, 27 de julho e 5 de agosto e 19 de novembro e 9 de dezembro foram realizadas coletas diárias de um cilindro no ponto 1 (USP). Essas coletas foram feitas sempre no mesmo horário, com o objetivo de observar uma possível variação semanal. Além disso, os períodos foram escolhidos para representar duas épocas sazonalmente diferentes (inverno e verão). Espera-se, assim, observar-se uma possível variação sazonal nas emissões, causada por variações no uso dos CFCs no inverno e no verão.

3.3. ANÁLISE DAS AMOSTRAS – CROMATOGRÁFIA GASOSA

A concentração dos CFCs na atmosfera é muito pequena, da ordem de partes por trilhão em volume (pptv). Para a determinação da razão de mistura desses gases a técnica mais utilizada é a cromatografia gasosa. Pode-se definir a cromatografia como um processo físico-químico de separação onde os

constituintes da amostra são distribuídos entre uma fase estacionária e uma fase móvel (Ciola, 1985). A fase móvel é sempre um fluido (líquido, na chamada cromatografia líquida, ou um gás, na cromatografia gasosa). Na cromatografia gasosa, a amostra a ser analisada é carregada pelo chamado *gás de arraste* através de uma *coluna*, onde, devido a diferenças entre a interação dos constituintes da amostra com o material que compõe a coluna (chamado de fase estacionária), percorrem-na em diferentes tempos. O tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o pico do constituinte de interesse é denominado *tempo de retenção*. A diferença entre os tempos de retenção de cada constituinte causa sua separação. Após percorrerem a coluna, os compostos de interesse são detectados por um detector apropriado.

A Figura 3.3 ilustra a configuração típica do sistema de cromatografia gasosa. As principais partes de um cromatógrafo são a coluna cromatográfica (responsável pela separação dos constituintes da amostra), o forno (onde a coluna é aquecida e mantida a uma temperatura constante), o detector e o integrador que são responsáveis pela detecção e determinação dos picos dos constituintes de interesse.

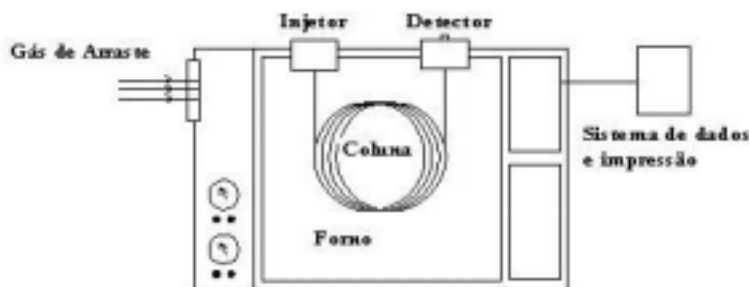


Fig. 3.3 – Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.
FONTE: Adaptada de Ciola (1985).

Em uma análise, a amostra a ser analisada é inserida na coluna através de um sistema de injeção (um "loop" de amostragem de 2 ml) e levada através da

coluna pelo gás de arraste a uma velocidade constante. Na coluna, os constituintes da amostra migram entre a fase móvel e a fase estacionária, de acordo com suas propriedades físico-químicas. Para a determinação de concentrações da ordem de partes por trilhão por volume (pptv), é necessária a utilização de um gás de arraste ultrapuro (99,999%). Para a análise de CFCs, o gás adotado é uma mistura de argônio (95%) e metano (5%), mantida sob alta pressão em cilindros especiais e que flui através do sistema a um fluxo constante de 35,0 ml/min.

No caso dos CFCs, o detector utilizado é o detector de captura eletrônica - DCE (ou ECD, "*Electron Capture Detector*"). O DCE (ver Figura 3.4) é um detector de ionização que usa um emissor radioativo de elétrons (^{63}Ni) para ionizar moléculas do gás de arraste e produzir uma corrente entre um par de eletrodos. Quando moléculas que contenham grupos funcionais eletronegativos, como os halogêneos, passam pelo detector, capturam alguns dos elétrons, reduzindo a corrente entre os eletrodos e causando uma queda no sinal medido. Esse sinal é então invertido, amplificado e transformado em um pico, que tem sua altura medida.

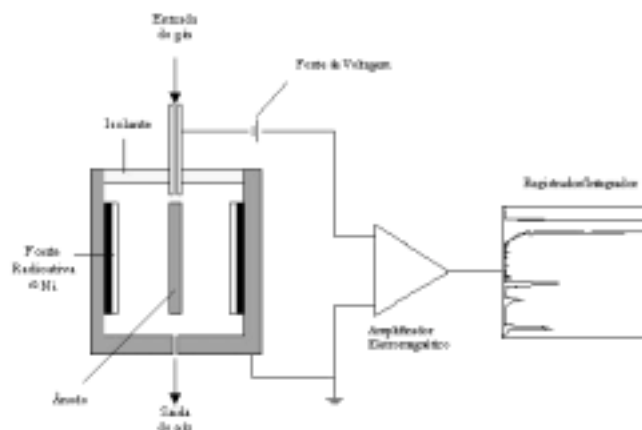


Fig. 3.4 – Diagrama do Detector de Captura de Elétrons (DCE).
FONTE: Adaptada de Ciola (1985).

No Laboratório de Ozônio do INPE, opera-se um cromatógrafo comercial, da marca Varian, Modelo CP-3800, otimizado para a análise dos CFC-11 e CFC-12. Este é equipado com uma coluna de análise de 3 m de comprimento (contendo o polímero porasil B), e uma outra coluna (com o mesmo polímero), porém de 1,5 m. Esta última trabalha em fluxo reverso (“backflush”) para retenção e eliminação de compostos mais pesados, evitando que estes entrem na coluna de análise, o que poderia causar o aumento do tempo de retenção da análise como um todo.

Para que se dê início à análise das amostras, é necessário que o equipamento esteja completamente estabilizado, ou seja, que as temperaturas e pressões de trabalho sejam atingidas. Para a otimização da análise, as temperaturas estabelecidas são de 110° C e de 350° C, para a coluna e o detector, respectivamente. A pressão de entrada do gás de arraste é fixada em 35 psi (em torno de 2,3 atm) a uma vazão de 35 ml/minuto. A Figura 3.5 apresenta um cromatograma de uma análise típica.

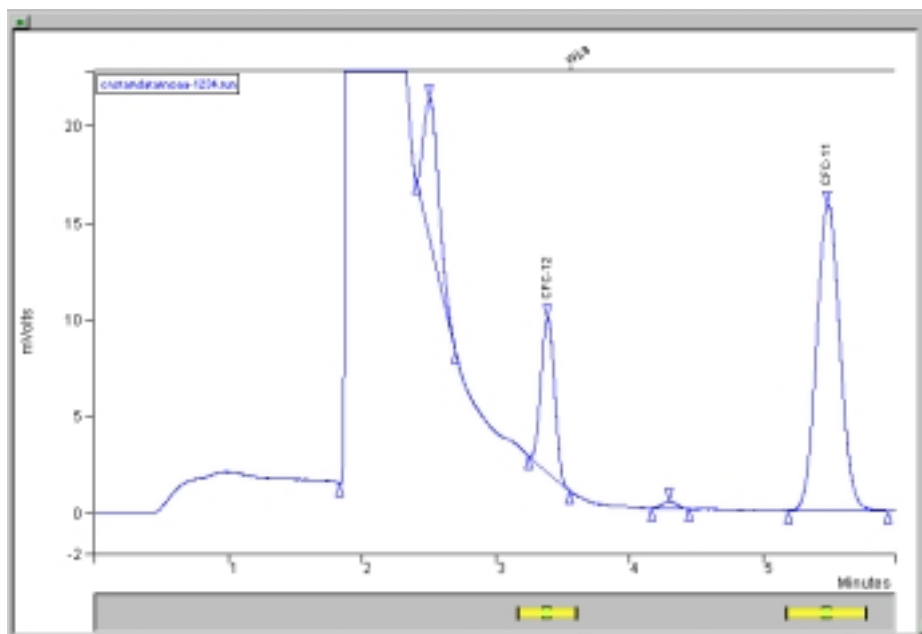


Fig. 3.5 – Cromatograma de uma análise no cromatógrafo CP-3800, da Varian. São mostrados os picos dos CFC-12 (3,38 minutos) e CFC-11 (5,48 minutos).

A determinação da razão de mistura dos CFCs nas amostras segue duas etapas:

A primeira consiste em obter a altura média dos picos para o CFC-11 e CFC-12 a partir de quatro injeções de um gás padrão ou de referência (gás com razões de mistura conhecidas), o qual é analisado antes e depois da amostra em estudo resultando em duas alturas médias (\bar{P}_1 e \bar{P}_2). Para esse trabalho adotaram-se como válidas as médias cujos desvios padrão relativos fossem menores que 4% para o CFC-11 e 2% para o CFC-12. Em condições normais de operação pode-se analisar duas amostras entre os padrões \bar{P}_1 e \bar{P}_2 . O mesmo procedimento (4 análises) ocorre para a obtenção da altura média (\bar{A}) de uma amostra de valor desconhecido.

Na segunda etapa, os valores das razões de mistura são determinados a partir da comparação da altura \bar{A} com a média \bar{P}_m entre \bar{P}_1 e \bar{P}_2 do gás padrão, tal que as razões de mistura (C_a) para o CFC-11 ou CFC-12 nas amostras é dada por:

$$C_a = \frac{\bar{A}}{\bar{P}_m} C_p \quad (3.1)$$

onde \bar{P}_m é a média das alturas do padrão anterior (\bar{P}_1) e posterior (\bar{P}_2), C_a é a razão de mistura do CFC-11 ou do CFC-12 na amostra e C_p é a razão de mistura do gás no padrão.

O gás padrão foi adquirido da NOAA, e tem as seguintes razões de mistura (C_p): CFC-11: $264,8 \pm 5,3$ pptv e CFC-12: $550,5 \pm 11,0$ pptv.

3.4. SELEÇÃO DOS DADOS

A seleção das amostras analisadas para este trabalho podia seguir até duas etapas: a primeira consiste na obtenção da razão de mistura de cada cilindro coletado, com um desvio relativo igual ou menor que 4% (10 pptv) para o CFC-11 e 2% para o CFC-12 (11 pptv).

Para as localidades onde havia coletas sequencial de pares (Barra de Maxaranguape, Campo Grande, Maringá e São José dos Campos), segue-se uma segunda etapa. Os pares foram considerados válidos quando a diferença entre a razão de mistura média obtida para cada cilindro foi menor ou igual a 2σ , com σ igual 20 pptv para o CFC-11 e 22 pptv para o CFC-12. Pares com a diferença superior aos valores acima foram excluídos do cálculo da média mensal. Após o cálculo da média mensal, uma amostra excluída pelo passo anterior era novamente considerada, caso a sua razão de mistura estivesse dentro da faixa $2\sigma_m$ em torno da média mensal (onde σ_m é o desvio padrão da média mensal), este dado era incluído e nova média mensal era calculada, contribuindo para uma melhor estatística. Este procedimento é semelhante ao adotado pela rede NOAA/CMDL (Thompson et al., 1985).

Os pares de amostra que passaram pelos critérios de seleção acima mas apresentavam média fora da faixa de $2\sigma_m$ foram excluídos do cálculo da média mensal. Estes dados podem caracterizar problemas durante a coleta ou eventos esporádicos de emissão, portanto não são representativos do comportamento da atmosfera local. Assim, não foram utilizados para as análises das concentrações de fundo (“background”).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estudo de variações latitudinais e temporais das razões de mistura dos CFCs 11 e 12, foram utilizados os dados de Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá. Estes resultados foram comparados com os obtidos em São José dos Campos, que representa uma região com forte influência antropogênica e com os resultados obtidos pela rede NOAA/CMDL. Em seguida, são apresentados os resultados das sete campanhas realizadas na região metropolitana de São Paulo, onde a existência de emissões e sua distribuição puderam ser inferidas. Também foram realizadas, na cidade de São Paulo, coletas diárias durante dois períodos do ano (junho/julho/agosto e novembro/dezembro), para a observação de uma possível variação semanal relacionada a diferenças diárias no uso dos CFCs.

4.1. OBSERVAÇÕES DE “BACKGROUND” EM ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO

Em fevereiro de 2001 iniciou-se a determinação das razões de mistura dos CFCs 11 e 12 das amostras de ar coletadas em Barra de Maxaranguape. São realizadas de 2 a 3 coletas semanais de pares de amostras, sempre entre as 11 e 13 horas local. Houve um período de interrupção da análise nos meses de maio, junho e julho de 2001, por problemas com o cromatógrafo. A partir de dezembro de 2001 também começaram a ser monitoradas as razões de mistura dos CFCs 11 e 12 em Maringá e Campo Grande, com 2 coletas semanais. Todas as amostras foram enviadas ao Laboratório de Ozônio em cilindros especiais, através de um sistema de mala postal. Em São José dos Campos, a coleta das amostras foi iniciada em março de 2002. Os resultados obtidos em São José dos Campos não serão utilizados para análises de sazonalidade devido ao curto período de dados (de março a novembro de

2002), sendo utilizados para comparações entre regiões livres de fontes e regiões com forte influência de fontes antropogênicas.

4.1.1. CFC-11

A Figura 4.1 apresenta o resultado das análises do CFC-11, para as amostras coletadas em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá até novembro de 2002. Os dados aqui apresentados são as médias dos pares das amostras, em ordem seqüencial, selecionados conforme descrito no item 3.4. O desvio padrão relativo obtido nas análises do CFC-11 para cada cilindro foi igual ou menor que 4% (≤ 10 pptv). Observa-se que as razões de mistura determinadas para Barra de Maxaranguape apresentaram uma variabilidade maior que as observadas para Campo Grande e Maringá. Em primeira análise, esta maior variabilidade pode estar relacionada à umidade do ar, pois as coletas realizadas em Barra de Maxaranguape ocorreram na orla marítima, onde a umidade do ar é elevada na maioria dos dias.

Na Figura 4.2 são apresentadas as médias mensais das razões de mistura do CFC-11 e a média móvel para 3 meses (representada pela curva vermelha), entre fevereiro de 2001 e novembro de 2002. As barras representam os desvios padrão da média mensal ($1\sigma_m$). Os valores das médias mensais são mostrados no Apêndice A (Tabela A.1).

Apesar da pequena amplitude e estando dentro do desvio padrão mensal, observa-se a ocorrência de um mínimo nas médias da razão de mistura do CFC-11 no período de inverno em Barra de Maxaranguape e Maringá. Em Campo Grande os valores permanecem praticamente constantes durante todo o ano. Para a confirmação deste mínimo faz-se necessário o monitoramento por um período maior de tempo, de modo a caracterizá-lo no perfil anual.

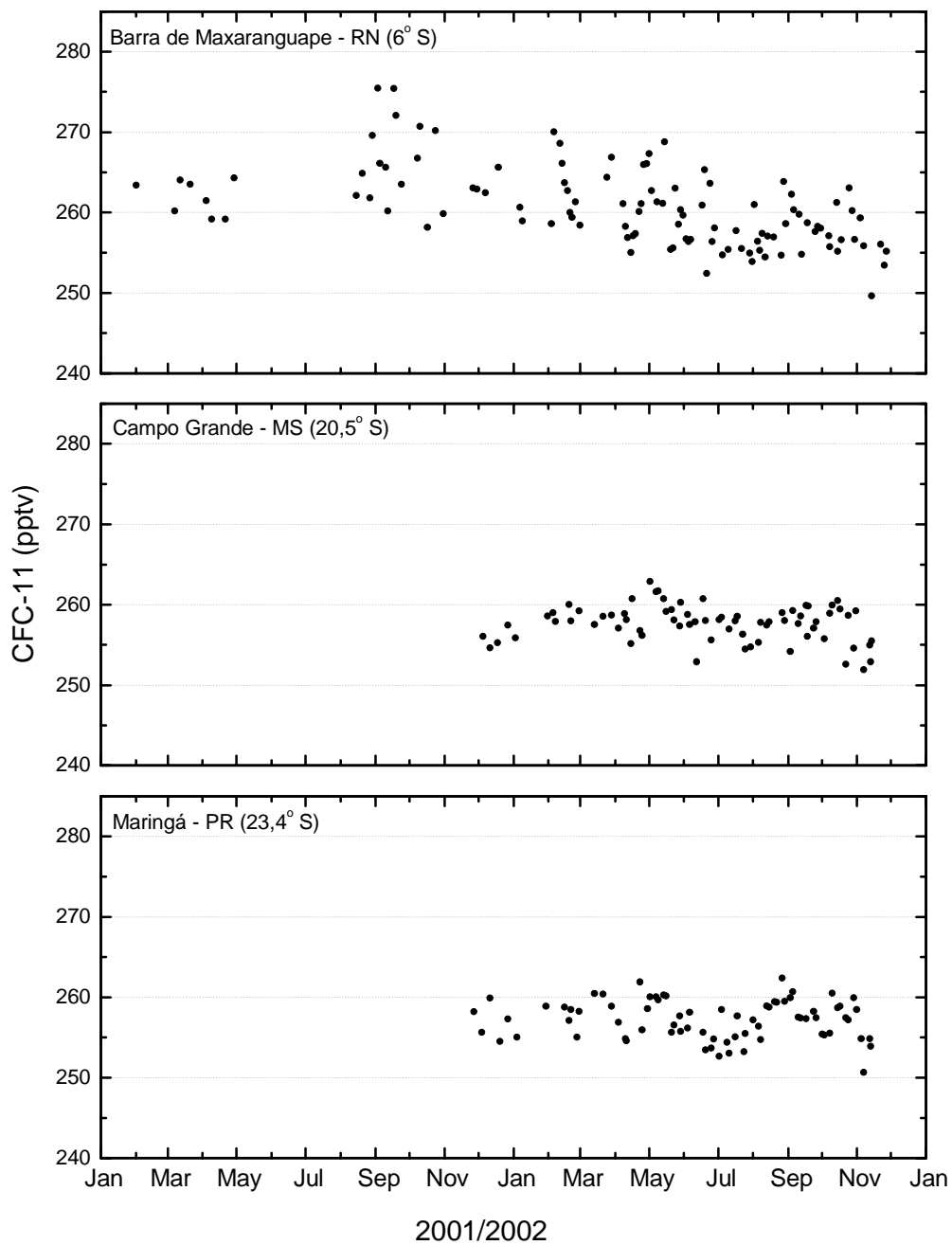


Fig. 4.1. Razão de mistura do CFC-11 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá. Os pontos representam as médias dos pares de cilindros analisados, de fevereiro de 2001 a novembro de 2002.

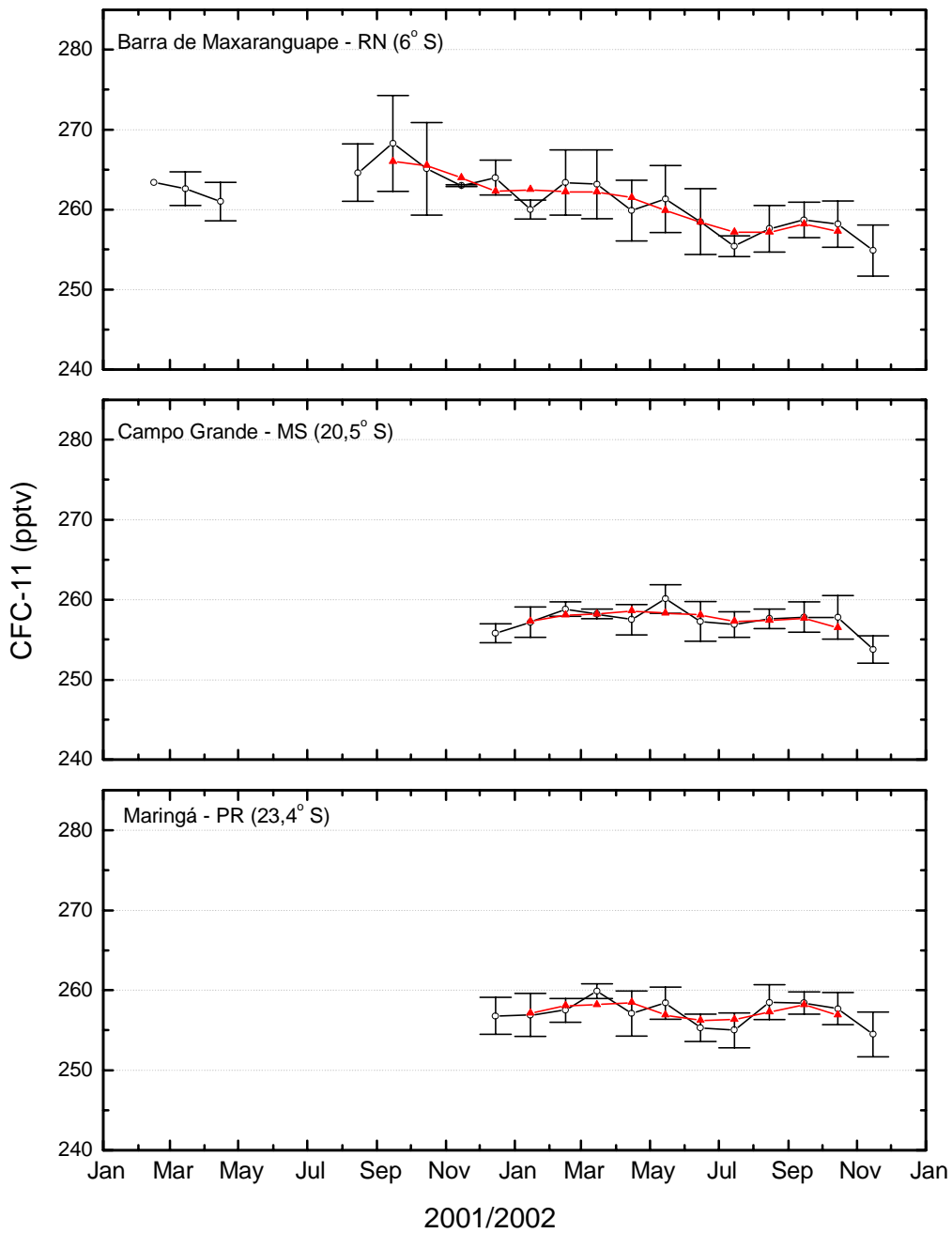


Fig. 4.2. Médias mensais da razão de mistura do CFC-11 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá (em preto) e médias móveis para 3 meses (em vermelho).

Além da pequena variação sazonal observada em Barra de Maxaranguape existe uma nítida tendência de queda nos valores da razão de mistura. Barra de Maxaranguape é considerado um local livre de fontes e contaminantes de origem antropogênica, recebendo constantemente massas de ar vindas do Oceano Atlântico, sendo referência no estudo de gases traço, principalmente O₃, CO, CH₄ e N₂O (Kirchhoff et al., 1989; Kirchhoff e Rasmussen, 1990; Kirchhoff e Marinho, 1989; Alvalá e Kirchhoff, 1998). Pode-se considerar, portanto, os resultados obtidos para Barra de Maxaranguape como representando o background regional.

Fazendo-se a regressão linear das médias mensais de Barra de Maxaranguape entre os meses de agosto de 2001 e novembro de 2002 (16 meses), obtém-se uma taxa de variação anual de - 8,3 pptv ($R^2 = 0,90$). Este valor está próximo do observado pela rede NOAA/CMDL, a qual reporta uma taxa de crescimento global média em 2000 de - 5,6 pptv/ano (CMDL, 2001).

Os dados observados para Campo Grande e Maringá não apresentam uma tendência de queda, os valores das razões de mistura do CFC-11 variaram muito pouco durante o ano de 2002, com médias anuais de $257,6 \pm 2,2$ pptv e $257,2 \pm 2,4$ pptv, respectivamente. A média anual para Barra de Maxaranguape foi um pouco maior (2001: $264,7 \pm 4,7$ pptv; 2002: $259,2 \pm 4,1$ pptv). Comparando as médias mensais dos três pontos de coleta, nota-se que a variação latitudinal é muito pequena, estando dentro do desvio padrão. Esta pequena variação em parte já era esperada, pois as maiores emissões ocorrem no Hemisfério Norte e dado que o CFC-11 é um gás de vida longa na troposfera (não sofre reação com nenhum outro gás), espera-se que sua razão de mistura em regiões remotas seja praticamente constante latitudinalmente.

Na Figura 4.3 são apresentadas as médias mensais das razões de mistura do CFC-11 obtidas em São José dos Campos. Como mencionado anteriormente, esses dados compreendem o período de março a novembro de 2002. Os

resultados obtidos são próximos dos encontrados para Barra de Maxaranguape no mesmo período ($258,7 \pm 2,5$ pptv), que é representado pela reta vermelha na Figura 4.3. Isto mostra que emissões de CFC-11 na região do Vale do Paraíba não devem ser significativas, ocorrendo apenas esporadicamente.

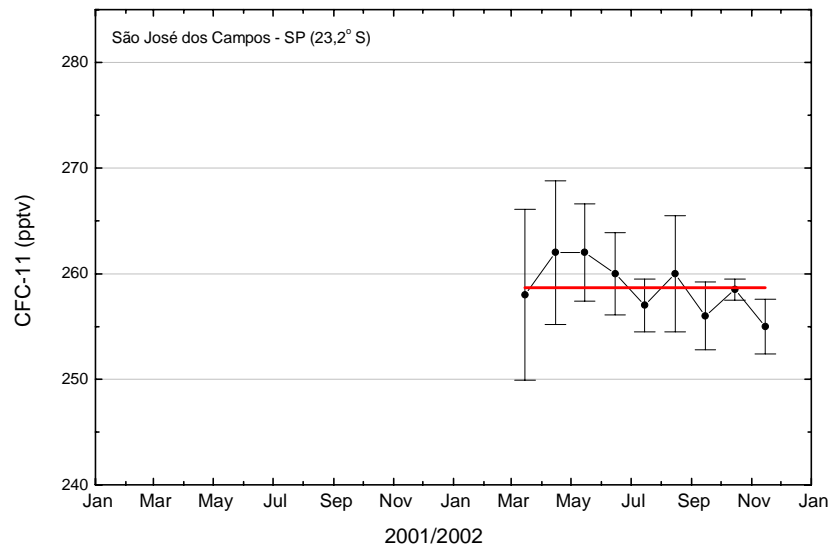


Fig. 4.3. Médias mensais da razão de mistura do CFC-11 em São José dos Campos entre março e novembro de 2002. A reta vermelha mostra a média da razão de mistura em Barra de Maxaranguape no mesmo período.

Em todos os pontos de coleta, as razões de mistura do CFC-11 apresentaram valores semelhantes. Até mesmo em uma região urbanizada como São José dos Campos os valores ficaram muito próximos dos obtidos em Barra de Maxaranguape, adotado neste trabalho como “background”. Além disso, em Barra de Maxaranguape, a razão de mistura do CFC-11 apresenta uma taxa de decréscimo próxima do observado internacionalmente. Nos pontos de coleta no interior do continente (Campo Grande e Maringá), os valores parecem constantes durante o período observado provavelmente devido ao pequeno

intervalo (1 ano), e a alguma influência das regiões urbanas próximas, onde alguma emissão possa estar ocorrendo. Esses resultados indicam que emissões de CFC-11 para a atmosfera, se ocorrerem, são pouco intensas e possivelmente relacionadas com o conteúdo deste gás que ainda possa estar estocado.

4.1.2. CFC-12

Na Figura 4.4 são apresentados os resultados obtidos para o CFC-12 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá. Os pontos representam as médias dos pares de amostras coletadas em sequência e que foram selecionados como descrito no item 3.4. O desvio padrão relativo nas análises cromatográficas foi igual ou menor a 2% (≤ 11 pptv).

As médias mensais são mostradas na Figura 4.5 e listadas no Apêndice A (Tabela A.2), que mostra também a média móvel para 3 meses (em vermelho). Observa-se a ocorrência de um mínimo no período de inverno (meses de junho e julho), também presente nas razões de mistura obtidas para Campo Grande e Maringá, e nos dados de CFC-11 observados em Barra de Maxaranguape e Maringá.

Considerando os resultados de Barra de Maxaranguape representativos do background regional, observa-se que a variação anual é pequena, e a razão de mistura do CFC-12 tem se mantido estável (2001: $546,3 \pm 2,9$ pptv; 2002: $544,4 \pm 3,5$ pptv). A taxa de variação observada é pequena, estando dentro do desvio padrão mensal.

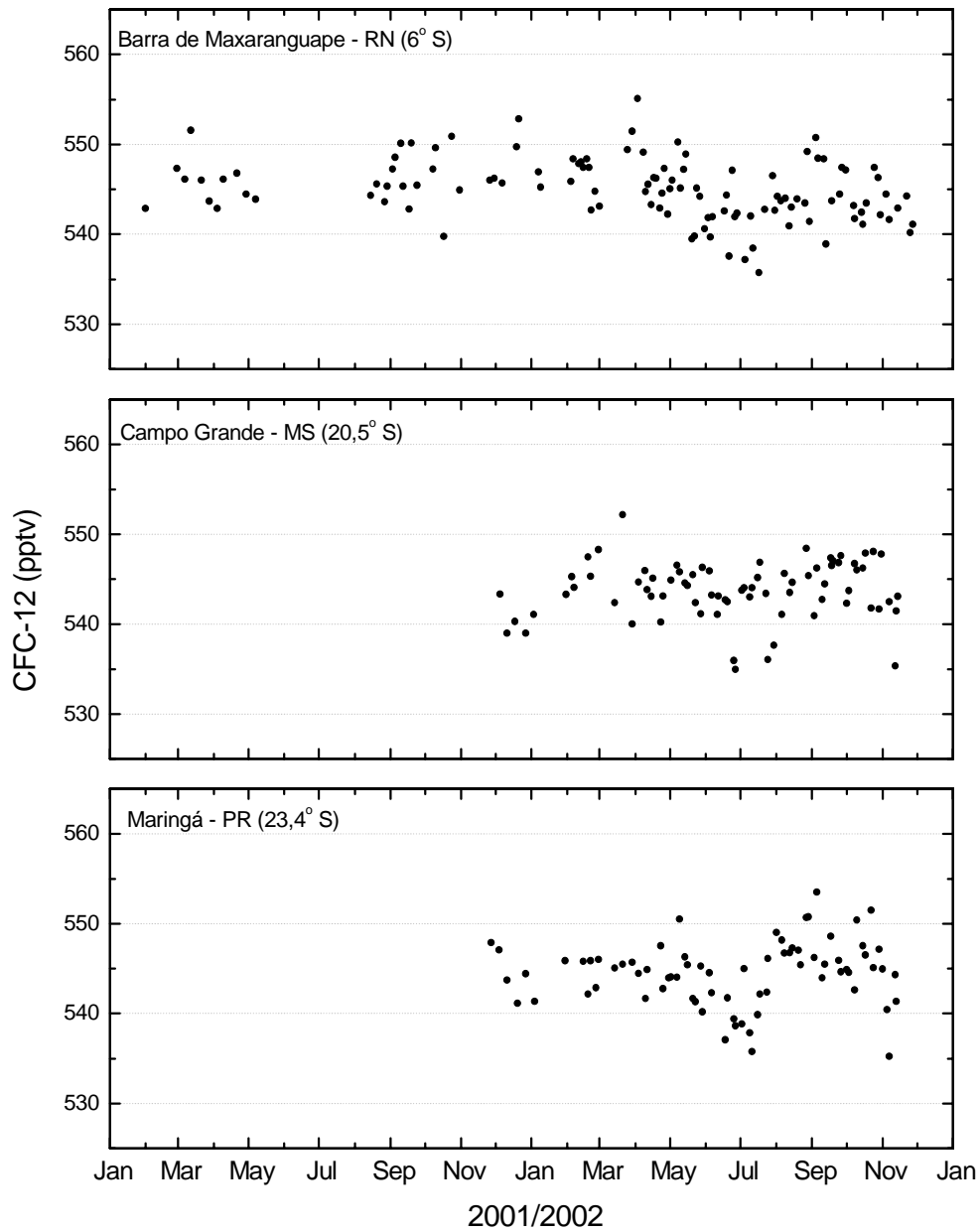


Fig. 4.4. Razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá. Os pontos representam as médias dos pares de cilindros analisados, de fevereiro de 2001 a novembro de 2002.

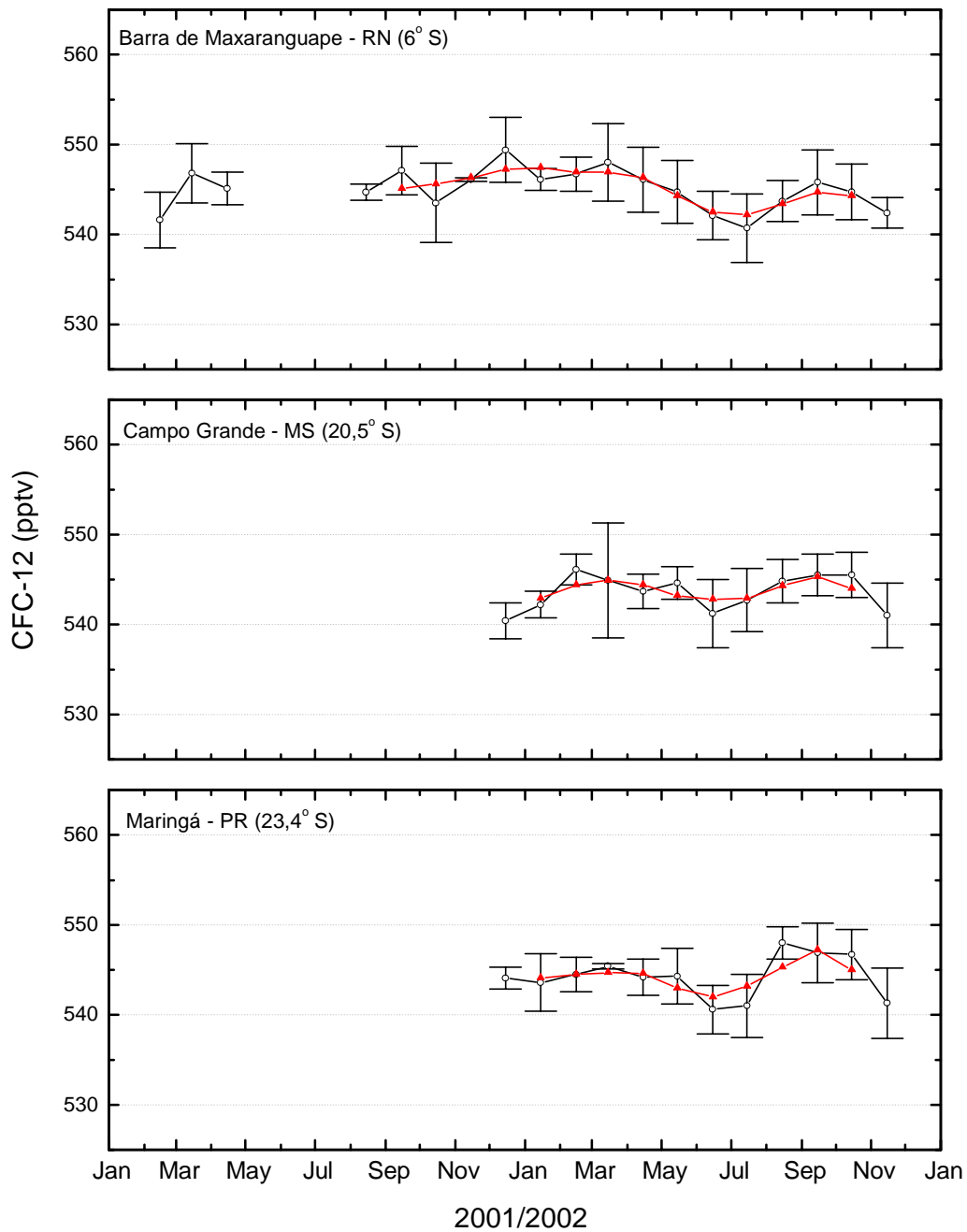


Fig. 4.5. Médias mensais da razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá (em preto) e médias móveis para 3 meses (em vermelho).

Estes resultados estão compatíveis com os obtidos pela rede NOAA/CMDL, os quais indicam que o equilíbrio entre emissão e remoção do CFC-12 atmosférico deveria ser atingido entre 2000 e 2002. A média global da razão de mistura do CFC-12 mostra-se estável e deverá apresentar queda nos próximos anos (CMDL, 2001).

As médias anuais da razão de mistura do CFC-12, obtidas para Campo Grande e Maringá em 2002 são $543,7 \pm 3,2$ pptv e $544,5 \pm 3,6$ pptv, respectivamente. Elas estão muito próximas das obtidas para Barra de Maxaranguape, com uma dispersão equivalente nos três pontos de coleta.

Para São José dos Campos, a média anual foi de $554 \pm 4,9$ pptv. As médias mensais da razão de mistura do CFC-12 e o desvio padrão em São José dos Campos são mostrados na Figura 4.6.

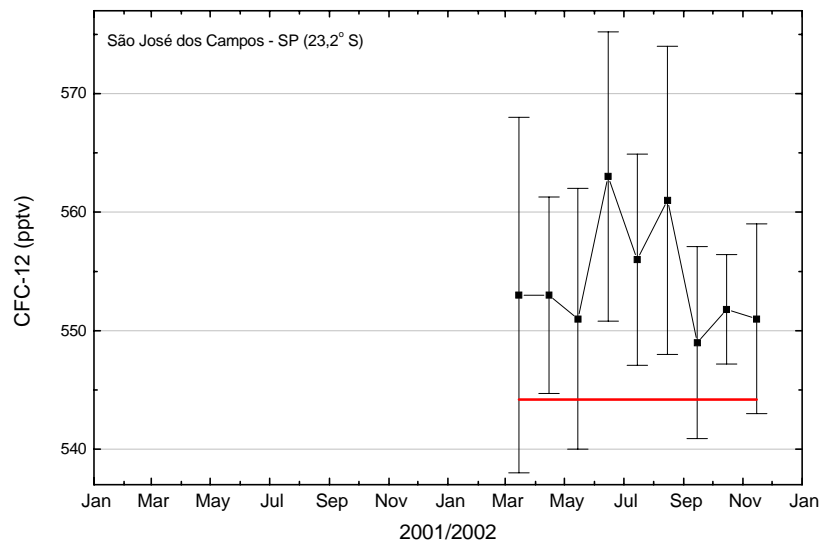


Fig. 4.6. Médias mensais da razão de mistura do CFC-12 em São José dos Campos entre março e novembro de 2002. A reta vermelha mostra a média da razão de mistura em Barra de Maxaranguape no mesmo período.

Nota-se que os valores são sempre superiores à média para Barra de Maxaranguape no mesmo período (em vermelho), e o desvio padrão da média mensal é sempre alto, refletindo a grande variabilidade das razões de mistura do CFC-12 na região do Vale do Paraíba. A grande variabilidade e os altos valores encontrados para a razão de mistura do CFC-12 em São José dos Campos mostram a existência de emissões freqüentes desse gás para a atmosfera local. O CFC-12 ainda é muito utilizado em sistemas de refrigeração e de ar condicionado, principalmente em aparelhos fabricados antes da aprovação do Protocolo de Montreal.

Não se sabe com precisão a quantidade deste gás “estocada” nestes aparelhos, nem como e quando serão liberados para a atmosfera. Além disso, a produção e comercialização dos CFCs no Brasil ainda são permitidas até o ano de 2010. Assim, espera-se que em regiões densamente povoadas, como o Vale do Paraíba e outros grandes centros do país, estas emissões sejam significativas ainda por alguns anos.

4.2. OBSERVAÇÕES NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

A Região Metropolitana de São Paulo é o maior aglomerado populacional, industrial e comercial brasileiro e um dos maiores do mundo. É um grande produtor e emissor de gases e poluentes para a atmosfera. O monitoramento das concentrações dos CFCs 11 e 12 na cidade de São Paulo pode dar indicações do potencial de emissão de uma região densamente urbanizada, da distribuição espacial e da variação temporal das emissões.

4.2.1. Distribuição Espacial

A existência de fontes de um gás em uma determinada região pode ser comprovada por observações da razão de mistura desse gás na atmosfera local. Quanto mais próximo às fontes, maiores as razões de mistura observadas. Para o estudo da distribuição espacial dos CFCs na região

metropolitana de São Paulo foram escolhidos 6 pontos de coleta. As coletas foram realizadas mensalmente (de abril a outubro de 2002). Em 26 de abril de 2002 foi realizada uma campanha exploratória para a escolha dos pontos de coleta. Foram escolhidos 5 pontos: USP, Parque do Ibirapuera, Parque Ecológico do Tietê, Parque do Estado e Horto Florestal de São Paulo. Dois dos pontos utilizados nessa campanha (Parque do Estado e Horto Florestal) foram substituídos por serem muito afastados dos demais, com o intuito de otimizar o tempo de coleta. Nas campanhas posteriores (de maio a outubro de 2002), foram incluídos outros 3 pontos: Parque Cidade de Toronto, Parque do Anhembi e Espaço Ipiranga. Todas as coletas foram realizadas em dias ensolarados e no mesmo intervalo de tempo (entre 10:00 e 14:00 horas local). Nestas campanhas foi utilizado um único cilindro de amostragem por ponto de coleta.

As razões de mistura obtidas para o CFC-11 são mostradas na Figura 4.7 e listadas no Apêndice A (Tabela A.4), que também apresenta as médias mensais da razão de mistura do CFC-11 obtidas em Barra de Maxaranguape (Tabela A.1). A variação observada em todas as campanhas é pequena, e os menores valores são muito próximos às médias mensais da Barra de Maxaranguape, com uma média para todo o período de $264,4 \pm 6,8$ pptv. A razão de mistura média em Barra de Maxaranguape no mesmo período (abril a novembro de 2002) foi de $258,5 \pm 1,8$ pptv.

Os resultados sugerem que emissões de CFC-11 na região Metropolitana de São Paulo, se existirem, são desprezíveis. Resultado semelhante foi obtido por Wang et al., que também encontraram grande uniformidade na distribuição de CFC-11 sobre Taipei, com variações de aproximadamente 6,4%, indicando que a utilização e emissão desse gás eram mínimas (Wang et al., 1998).

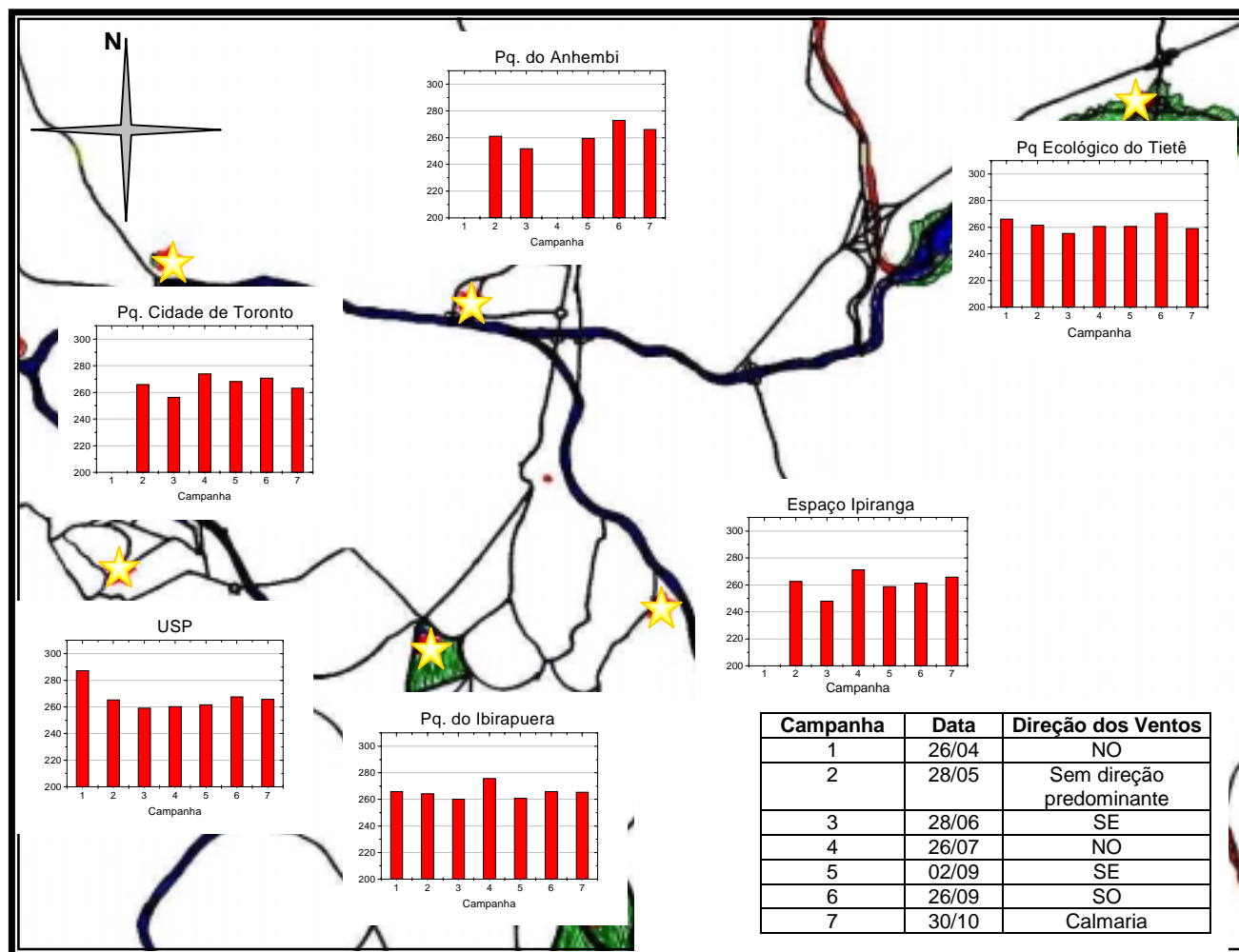


Fig. 4.7. Distribuição espacial da razão de mistura do CFC-11 sobre a região metropolitana de São Paulo nas 7 campanhas de coleta, realizadas entre os meses de abril e outubro de 2002 e a direção dos ventos.

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados obtidos para o CFC-12. Os dados para as campanhas de coleta realizadas são apresentados no Apêndice A (Tabela A.5), que também traz as médias mensais da razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape (Tabela A.2). O espalhamento das razões de mistura do CFC-12 ($635,2 \pm 149,9$ pptv) foi maior que o observado para o CFC-11, com alguns valores muito elevados, mostrando que emissões de CFC-12 continuam ocorrendo na cidade de São Paulo. O desvio padrão entre todas as coletas realizadas foi de 23,6 % ($149,9$ pptv). Wang et al. (1998), em trabalho semelhante, realizado em Taipei, encontraram variações de 15,5% para as coletas realizadas, com grande variação espacial das razões de mistura do CFC-12. A menor concentração encontrada em Taipei foi de aproximadamente 590 pptv, e a maior, próxima a 970 pptv. O valor de “background” local foi de 515 pptv.

Os menores valores de CFC-12 em todas as campanhas realizadas em São Paulo foram obtidos na região do Parque Ecológico do Tietê ($555,3 \pm 4,7$ pptv), na zona Leste da cidade. Esses valores são próximos das médias mensais em Barra de Maxaranguape no mesmo período ($543,9 \pm 2,0$ pptv) e tiveram pouca variação entre as campanhas, mostrando que a região do Pq. Ecológico é uma área livre de fontes de CFC-12, e podendo ser adotada como um “background” local.

O maior valor encontrado ocorreu na campanha do dia 02 de setembro, na região do Espaço Ipiranga, atingindo 1395,8 pptv, seguido pelo Pq. do Ibirapuera (700,4 pptv). Neste dia, os demais pontos de coleta apresentaram razões de mistura bem menores, em torno de 580 pptv, em média. Como o CFC-12 é um gás inerte na troposfera, o principal fator que pode afetar as suas distribuições sobre uma região é a circulação atmosférica local (ventos). A direção predominante do vento durante a coleta de 02 de setembro era de noroeste (NO), varrendo na direção do Pq. Cidade de Toronto para o Espaço Ipiranga. Como as concentrações no Espaço Ipiranga foram muito maiores que

no Pq. Cidade de Toronto, esta distribuição da razão de mistura indica a existência de uma fonte de CFC-12 na região central da cidade de São Paulo.

As coletas realizadas nos dias 26 de julho e 26 de setembro também apresentaram evidências da existência de emissões na região central de São Paulo. Nestes dias, os maiores valores da razão de mistura ocorreram nas regiões do Pq. Cidade de Toronto (969,7 pptv) e USP (634,2 pptv), respectivamente, enquanto os ventos também estavam varrendo na direção centro-ponto de coleta, com o ponto de coleta oposto apresentando concentrações inferiores, indicando que as emissões deveriam estar ocorrendo na região central de São Paulo

Como na região central de São Paulo existe grande concentração de prédios comerciais e de escritórios, existe uma intensa utilização de aparelhos de ar condicionado. Muitos desses sistemas de refrigeração são antigos, e portanto, o gás refrigerante utilizado ainda é o CFC-12. A manutenção destes aparelhos, sua troca e mesmo a utilização levam a fugas e emissões para a atmosfera. Espera-se, assim, que a emissão na região central da cidade continue ainda por alguns anos, até a troca de todos os aparelhos antigos.

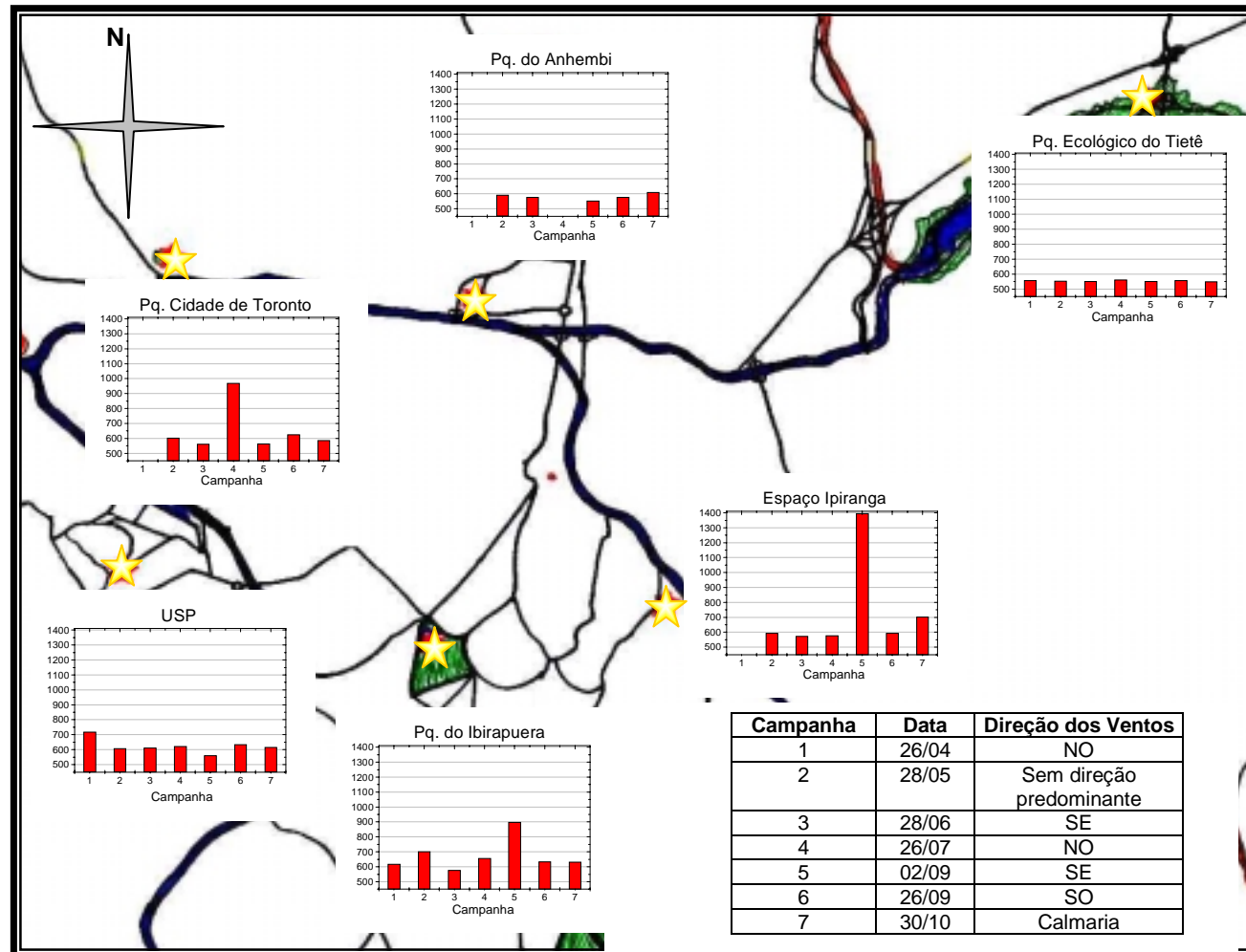


Fig. 4.8. Distribuição espacial da razão de mistura do CFC-12 sobre a região metropolitana de São Paulo nas 7 campanhas de coleta, realizadas entre os meses de abril e outubro de 2002 e a direção dos ventos.

4.2.2. Observações Diárias

Para a realização de um estudo das variações diárias das razões de mistura do CFC-11 e do CFC-12, foram realizadas duas campanhas para coletas diárias de amostras, na região da USP, nos meses de junho/julho/agosto (de 15 a 28 de junho e de 27 de julho a 5 de agosto) e uma campanha nos meses de novembro/dezembro (de 19 de novembro a 9 de dezembro). Os resultados obtidos para o CFC-11 e para o CFC-12 são mostrados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, que também apresentam a temperatura observada no momento da coleta.

Os valores médios das razões de mistura do CFC-11 e do CFC-12 obtidos para os períodos de inverno (junho/julho/agosto) e verão (novembro/dezembro) são apresentados na Tabela 4.1, que também mostra as razões de mistura média em Barra de Maxaranguape. Os valores nos meses de inverno mostram-se muito próximos dos encontrados para os meses de verão e não se pôde observar uma variação sazonal que possa ser relacionada ao uso diferenciado desses gases ao longo do ano. A temperatura média durante os períodos de coleta foi de $20,7 \pm 4,4$ °C e de $26,5 \pm 3,3$ °C no inverno e no verão, respectivamente. As razões de mistura do CFC-12 apresentam grande variabilidade em ambos os períodos, refletindo a ocorrência de emissões.

TABELA 4.1. MÉDIAS DA RAZÃO DE MISTURA DO CFC-11 E DO CFC-12 NOS PERÍODOS DE INVERNO E VERÃO PARA AS COLETAS REALIZADAS EM BARRA DE MAXARANGUAPE E NA REGIÃO DA USP

	CFC-11 (pptv)		CFC-12 (pptv)	
	Inverno	Verão	Inverno	Verão
USP	264,1 ± 12,0	261,9 ± 6,6	604,0 ± 61,8	614,4 ± 107,4
Barra de Maxaranguape	257,2 ± 3,5	254,9 ± 3,2	541,5 ± 3,2	542,4 ± 1,7

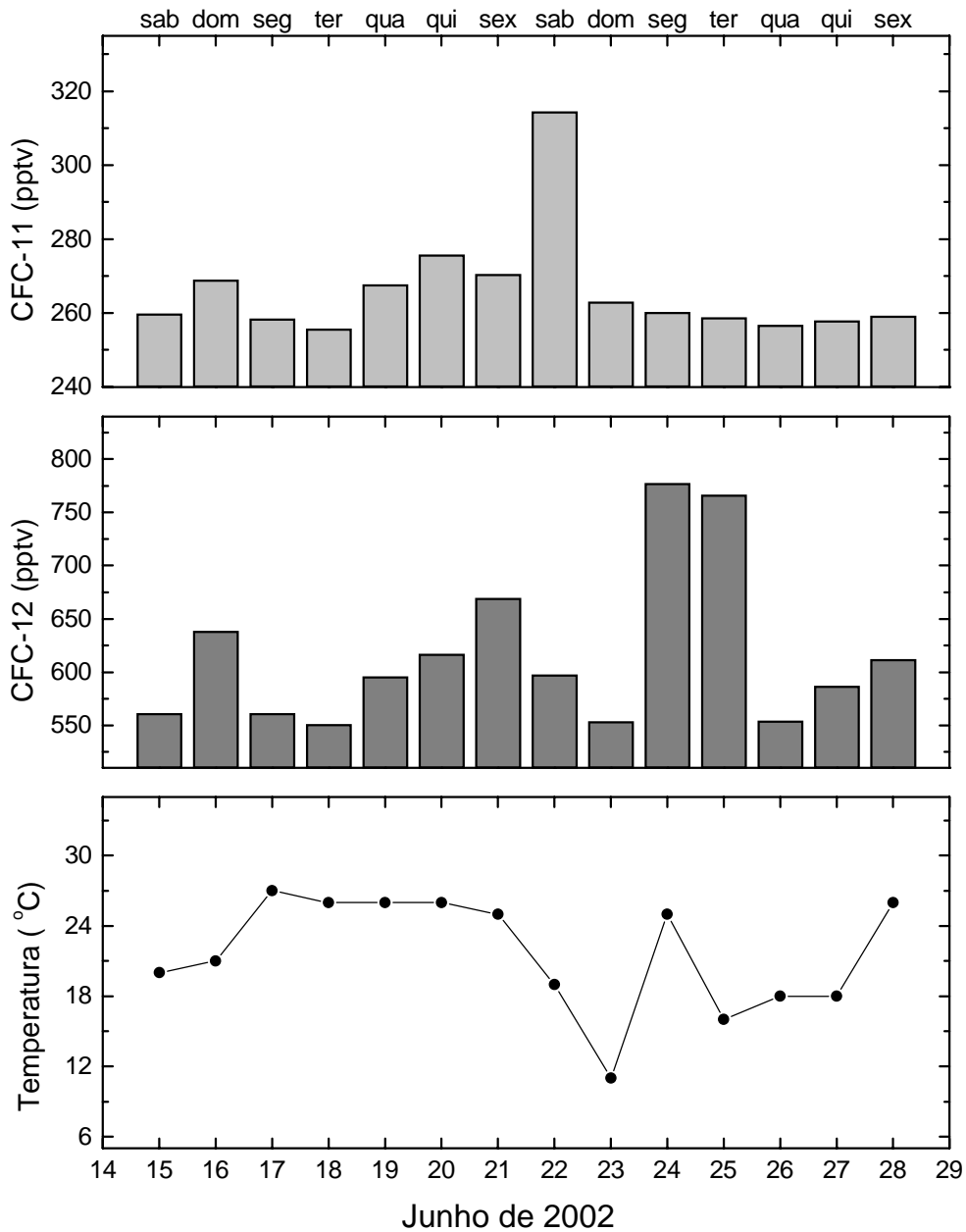


Fig. 4.9. Razões de mistura para o CFC-11 e para o CFC-12 obtidas entre os dias 15 e 28 de junho de 2002 na região da USP. Também é mostrada a temperatura no momento de cada coleta.

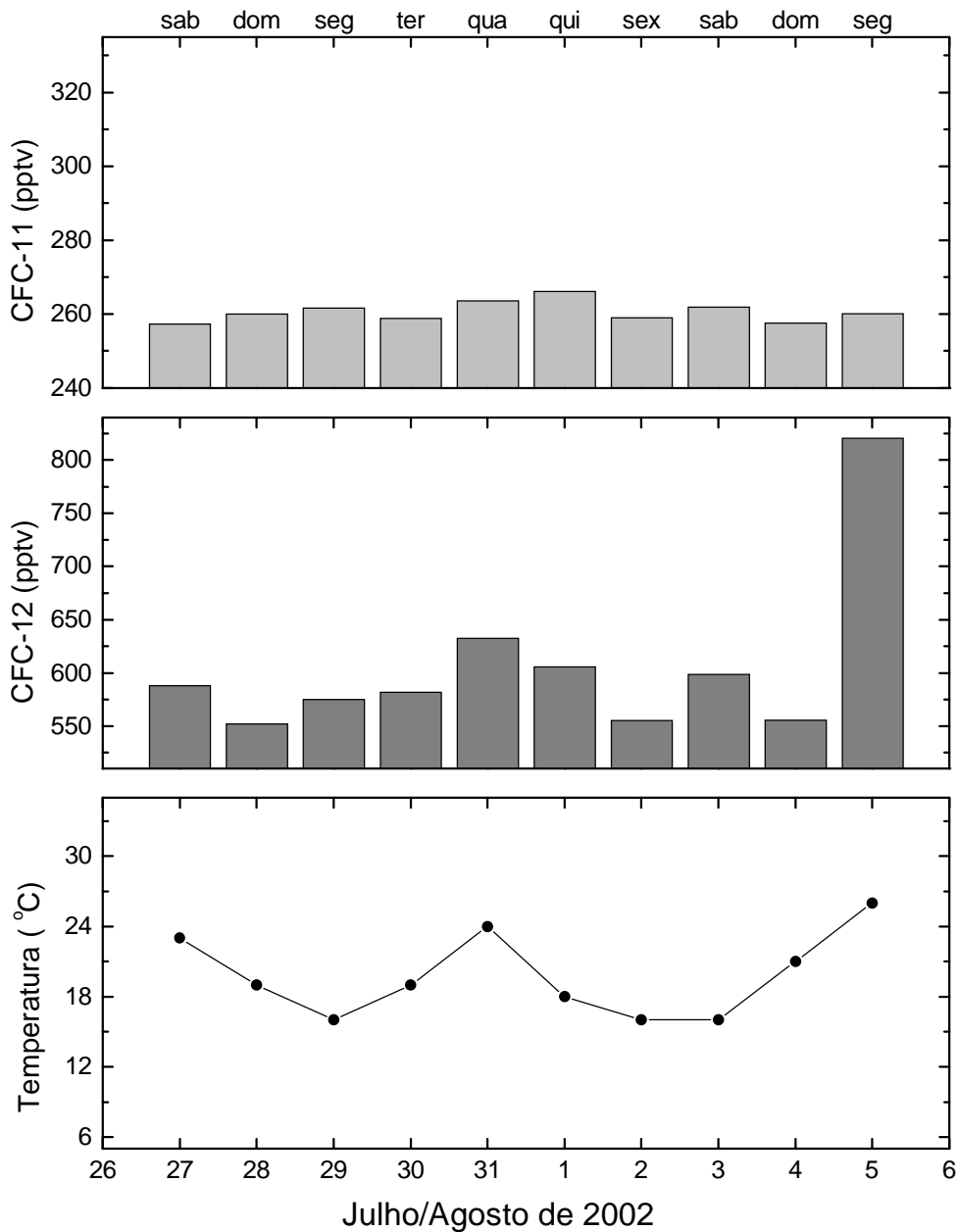


Fig. 4.10. Razões de mistura para o CFC-11 e para o CFC-12 obtidas entre os dias 27 de julho e 05 de agosto de 2002 na região da USP. Também é mostrada a temperatura no momento de cada coleta.

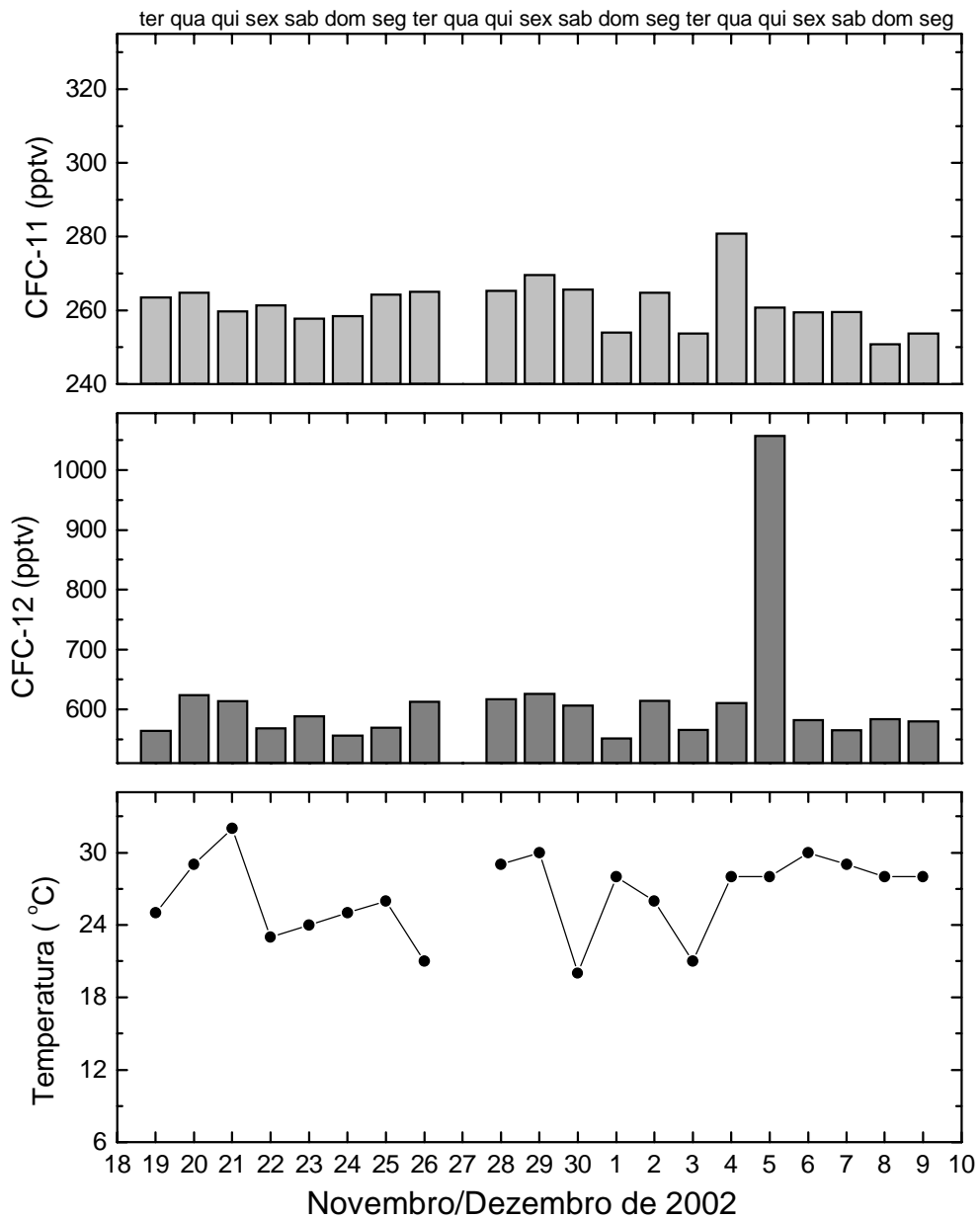


Fig. 4.11. Razões de mistura para o CFC-11 e para o CFC-12 obtidas entre os dias 19 de novembro e 09 de dezembro de 2002 na região da USP. Também é mostrada a temperatura no momento de cada coleta.

Avaliou-se uma possível relação entre a razão de mistura do CFC-12 e a temperatura ambiente em cada campanha. Observou-se que para a segunda campanha, entre os dias 27 de julho e 05 de agosto, o coeficiente de correlação linear (R^2) entre a razão de mistura do CFC-12 e a temperatura foi de 0,67. Nas demais campanhas de coletas, realizadas entre 15 e 28 de junho e entre 19 de novembro e 09 de dezembro, os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,07 e de 0,15 respectivamente. Ao se considerar todas as coletas realizadas, observa-se que a correlação entre a razão de mistura do CFC-12 e a temperatura é muito baixa. Diversos outros fatores, como ventos, eventos de emissão esporádicos e intensos, entre outros, devem influenciar na razão de mistura observada, dificultando assim a observação de uma relação com a temperatura. Durante os períodos de coleta ocorreram alguns dias de chuva, com a chegada de frentes frias. Os resultados mostram que estes eventos não apresentaram influência significativa nas razões de mistura obtidas.

Na Figura 4.12 são apresentadas as médias diárias para a razão de mistura do CFC-11 e do CFC-12 para todas as coletas feitas na região da USP. A variação apresentada pelo CFC-11 é pequena, e os valores de sua razão de mistura estão muito próximos dos obtidos em Barra de Maxaranguape nos mesmos períodos. Não se observou um padrão de variação semanal para o CFC-11. Embora apresente uma grande variabilidade, relacionada com as emissões diárias de CFC-12, observa-se que os valores médios diários apresentam uma variação semanal, com razões de mistura mínimas nos finais de semana (sábado e domingo). Como mencionado anteriormente, os valores obtidos para a região da USP foram sempre superiores aos obtidos em Barra de Maxaranguape.

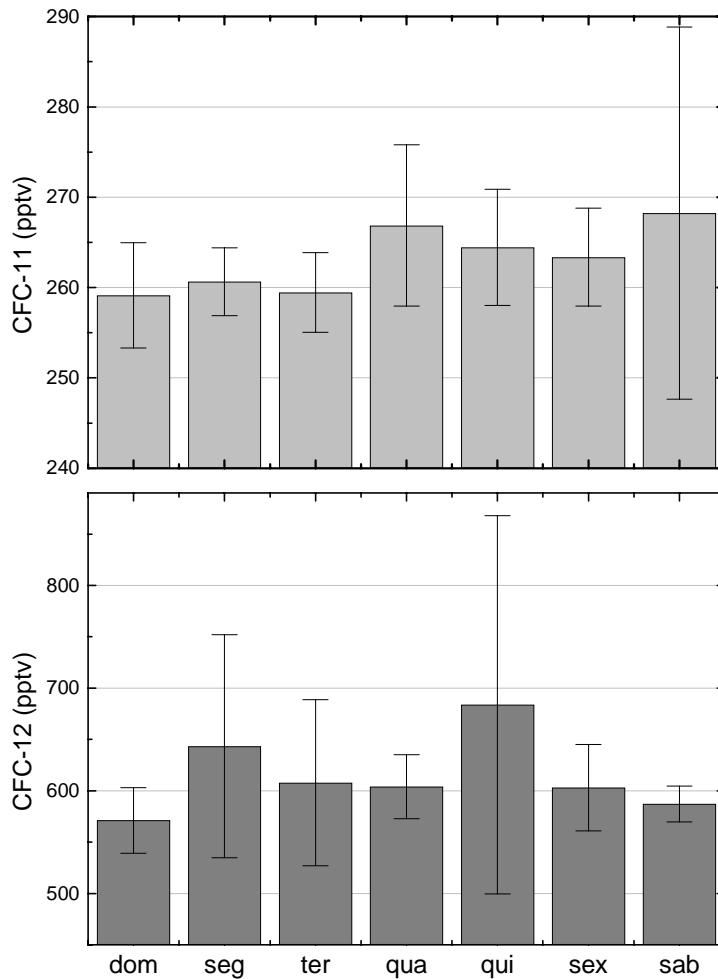


Fig. 4.12. Médias diárias das razões de mistura para o CFC-11 e o CFC-12 na região da USP.

Estes resultados evidenciam que as emissões de CFC-12 para a atmosfera devem ser mais frequentes durante os dias úteis. Em trabalho semelhante, Ho et al. (1998) relacionam maiores valores da razão de mistura com a atividade comercial e industrial na cidade. A região da USP apresenta muitos estabelecimentos comerciais e prédios de escritório, e as maiores concentrações durante os dias úteis podem ser relacionadas a emissões de

sistemas de refrigeração e ar condicionados presentes nestes estabelecimentos.

Os resultados obtidos em regiões urbanizadas (São José dos Campos e São Paulo) evidenciam que os grandes centros urbanos têm um grande potencial de emissão de CFC-12 para a atmosfera. Estas emissões apresentam variações tanto espaciais quanto temporais, e devem ocorrer ainda por alguns anos. Seu comportamento e tendências podem ser estimados através do monitoramento das razões de mistura nestas regiões durante os próximos anos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Após a aprovação do Protocolo de Montreal em 1987, a indústria química intensificou a pesquisa por compostos que viessem a substituir os CFCs. Esse processo de substituição deveria ser total nos países desenvolvidos já em 1996, com a interrupção da produção e comercialização. Os países em desenvolvimento têm prazos maiores para reduzir sua produção. A meta é eliminá-la completamente em 2010. Até lá, a produção deve ser reduzida continuamente. A observação em regiões próximas às fontes pode dar indicações imediatas de alterações nas emissões, tanto em termos espaciais quanto, em uma escala temporal maior, das tendências das emissões. Esse monitoramento também pode mostrar se as metas de redução estão sendo atingidas, além de mostrar onde podem ocorrer emissões.

As observações em Barra de Maxaranguape (entre fevereiro de 2001 e novembro de 2002), Campo Grande e Maringá (entre dezembro de 2001 e novembro de 2002) permitiram obter as primeiras avaliações do comportamento das razões de mistura do CFC-11 e do CFC-12 no Brasil. Considerando-se o período estudado e os desvios das médias mensais não se pôde evidenciar claramente um padrão de variação sazonal, embora se observe um mínimo no período de inverno (meses de junho e julho) nas médias da razão de mistura do CFC-11 em Barra de Maxaranguape e Maringá. O mesmo ocorre para as médias da razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape, Campo Grande e Maringá.

As médias mensais da razão de mistura do CFC-11 mostram uma nítida tendência de queda, com uma taxa de decréscimo anual de 8,3 pptv/ano. Como Barra de Maxaranguape é considerado um ponto livre de fontes e

contaminantes de origem antropogênica, pode-se considerar os resultados obtidos neste ponto de coleta como representativos do background regional.

As variações latitudinais observadas nas razões de mistura do CFC-11 foram pequenas entre as três localidades monitoradas durante o ano de 2002 (Barra de Maxaranguape: $259,2 \pm 4,1$ pptv; Campo Grande: $257,6 \pm 2,2$ pptv; Maringá: $257,2 \pm 2,4$ pptv), e a influência de fontes continentais pode ser desprezada. O monitoramento em São José dos Campos e os resultados obtidos nas campanhas de coleta em São Paulo mostram poucas variações (tanto espaciais quanto temporais) na razão de mistura do CFC-11, com valores sempre próximos aos de Barra de Maxaranguape (São José dos Campos: $258,7 \pm 2,5$ pptv; São Paulo: $264,4 \pm 6,8$ pptv), indicando que emissões desse gás devem ser pequenas, mesmo em regiões urbanizadas.

As médias anuais da razão de mistura do CFC-12 em Barra de Maxaranguape apresentaram pequena variação entre 2001 ($546,3 \pm 2,9$ pptv) e 2002 ($544,4 \pm 3,5$ pptv). As variações latitudinais na razão de mistura do CFC-12 durante 2002 também foram pequenas (Campo Grande: $543,7 \pm 3,2$ pptv; Maringá: $544,5 \pm 3,6$ pptv), com a influência de fontes continentais concentrando-se em regiões de intensa urbanização.

Os resultados obtidos para o CFC-12 em São José dos Campos ($554 \pm 4,9$ pptv) e São Paulo ($635,2 \pm 149,9$ pptv) apresentaram grandes variações, mostrando que a existência de emissão desse gás em centros urbanos ainda é significativa. As campanhas mensais na região metropolitana mostram, através da variação espacial das razões de mistura, a existência de emissões de CFC-12, provavelmente localizados na região central da cidade. Nas coletas diárias, realizadas nos meses de junho/julho/agosto e novembro/dezembro observou-se uma maior ocorrência de emissões durante os dias úteis, o que relaciona as emissões desse gás à sua utilização em estabelecimentos comerciais, industriais e escritórios. Estes resultados indicam que emissões de CFC-12

para a atmosfera continuam ocorrendo, estando localizadas principalmente em grandes centros urbanos. Seu potencial de emissão ainda deve ser considerado nas avaliações futuras do comportamento das razões de mistura desse gás.

O conhecimento do comportamento desses gases na troposfera, e de suas emissões, permitirão estimar como ocorrerá a recuperação do ozônio estratosférico nos próximos anos, além da participação destes compostos no Efeito Estufa. Assim, faz-se necessário a continuidade do monitoramento dessas emissões durante os próximos anos.

Sugestões de trabalhos futuros:

A continuidade no monitoramento em Barra de Maxaranguape é necessária para se avaliar com maior confiabilidade a existência de um padrão sazonal e as tendências das razões de mistura desses gases. Uma vez que as variações latitudinais são pequenas, os resultados obtidos em Barra de Maxaranguape poderiam ser adotados como “background” regional, dando subsídio aos modelos que estudam o comportamento global dos CFCs.

Dar continuidade ao monitoramento iniciado na cidade de São Paulo, com ao menos duas campanhas anuais para coleta de amostras nos seis pontos utilizados neste trabalho. O aumento do número de pontos de coleta também seria interessante, para uma melhor caracterização da distribuição geográfica das fontes.

A partir da melhor caracterização das fontes e sua distribuição, do melhor conhecimento do padrão semanal das emissões e sua dependência com as variações de temperatura, circulação atmosférica local e outros fatores pode-se, utilizando modelos como o de caixa, realizar estimativas da emissão da cidade como um todo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvalá, P.C., Kirchhoff, V.W.J.H. Observations of atmospheric methane and carbon monoxide in Brazil: SCAR-B mission. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. D24, p. 32101-32105, Dec. 1998
- Anderson J.B.; Toohey, D.W.; Brune, W.H. Free radicals within the Antarctic Vortex: The role of CFCs in Antarctic Ozone Loss. **Science**, v. 251, n. 4989 p. 39-52, Jan. 1991.
- Butler, J.H.; Battle, M.; Bender, M.L.; Montzka, S.A.; Clarke, A.D.; Saltzman, E.S.; Sucher, C.M.; Severinghaus, J.P.; Elkins, J.W. A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. **Nature**, v. 399, n.6738, p. 749-755, Jun. 1999.
- Ciola, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blücher, 1985. 266 p.
- Chubachi, S. Preliminary result of ozone observations at Syowa Station from February, 1982 to January, 1983. **Mem. Natl. Inst. Polar Res. Jap. Spec.** v. 34, p. 13-19, 1984.
- Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory – CMDL, **Summary Report 1998-1999**, n. 25, 2001.
- Cotton, W.R.; Pielke, R.A. **Human impacts on weather and climate**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 288 p.
- Elkins, J.W.; Thompson, T.M.; Swanson, T.H.; Butler, J.H.; Hall, B.D.; Cummings, S.O.; Fisher, D.A.; Raffo, A.G. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbon - 11 and chlorofluorocarbon - 12. **Nature**, v. 364, n.6440, p. 780-783, Aug. 1993.
- Farman, J.C.; Gariner, B.G.; Shanklin, J.D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. **Nature**, v. 315, n. 6016, p. 207-210, May. 1985.
- Ho, D.T.; Schollosser, P.; Smethie, W.M.; Sempson, H.J. Variability in atmospheric Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) near a large urban area: implications for groundwater dating. **Environment Science & Technology**, v. 32, n. 16, p. 2377-2382, 1998.

- Hurst, D.F.; Bakwin, P.S.; Elkins, J.W. Recent trends in the variability of halogenated trace gases over the United States. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. D19, p. 25299-25306, Oct. 1998.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) – **Climate Change 1995: The science of climate change. Contribution of working group I to the second assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Cambridge: University Press, 1996, 572p.
- Jain, A.K.; Briegleb, B.P.; Minschwaner, K.; Wuebbles, D.J. Radiative forcings and global warming potentials of 39 greenhouse gases. **Journal of Geophysical Research**, v. 105, n. D16, p. 20773-20790, Aug. 2000.
- Karentz, D. Ultraviolet tolerance mechanisms in Antarctic marine organisms. In: Weiler, C. S.; Penhale, P.A. ed. **Ultraviolet radiation in Antarctica: measurements and biological effects**, Antarctica Research Series, v. 62. Washington: American Geophysical Union, 1994. p. 93-110.
- Kirchhoff, V.W.J.H. **Queimadas na Amazônia e o efeito estufa.** São Paulo: Editora Contexto, 1992. 118p.
- Kirchhoff, V.W.J.H.; Marinho, E.V.A. A survey of continental concentration of CO in the Southern Hemisphere. **Atmospheric Environment**, v. 23, n. 2, p. 461-466, Feb. 1989.
- Kirchhoff, V.W.J.H.; Setzer, A.W.; Pereira, M.C. Biomass burning in Amazônia: seasonal effects on atmospheric O₃ and CO. **Geophysical Research Letters**, v. 16, n.5, p. 469-472, May 1989.
- Kirchhoff, V.W.J.H.; Rasmussen, R.A. The variations of CO and O₃ concentrations in a region subject to biomass burning. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. D6, p. 7521-7532, May 1990.
- Kupra, S.V. Global Climate Change: process and products – an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 46, p. 73-88, 1997.
- London, J. Observed distribution of atmospheric ozone and its variations. In: Whitten, R.C.; Prasad, S.S. ed. **Ozone in the free atmosphere.** New York: Van Nostrand Reinhold. 1985. cap. 1. p. 11-80.

- McFarland, M. Application and emission of fluorocarbons gases: past, present, and prospects for the future. In: Van Ham, J.; Baede, A.P.M.; Meyer, L.A.; Ybema, R. ed. **Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation**. Noordwijkerhut, The Netherlands:Kluwer Academic Publishers. 2000. p. 65-82.
- Molina, M.J.; Rowland, F.S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine-atom catalyzed destruction of ozone. **Nature**, v. 249, n. 5460, p. 810-814, Jun. 1974.
- Montzka, S.A.; Butler, J.H.; Myers, R.C.; Thompson, T.M.; Swanson, T.H.; Clarke, C.D.; Lock, L.T.; Elkins, J.W. Decline in the troposphere abundance of halogen and halocarbons: implications for stratospheric ozone depletion. **Science**, v. 272, n. 5266, p. 1318-1322, May 1996.
- Montzka, S.A.; Butler, J.H.; Elkins, J.W.; Thompson, T.M.; Clarke, A.D.; Lock, L.T. Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens. **Nature**, v. 398, n. 6729, p. 690-694, Apr. 1999.
- NASA. **Goddard Space Flight Center. Home page of TOMS**. [on line]. Site URL disponível em: <<http://jwocky.gsfc.nasa.gov>>, acesso em: maio de 2002.
- NOAA. **Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory. Home page of CMDL**. [on line]. Site URL disponível em: <<http://www.cmdl.noaa.gov>>, acesso em: maio de 2002.
- Prefeitura.SP – Guia de Informações. Home Page da Prefeitura de São Paulo** [on line]. Site URL disponível em: <<http://portal.prefeitura.sp.gov.br/guia/>>, acesso em: março de 2003.
- Prodam. **Prefeitura de São Paulo. Home Page da AMA** [on line]. Site URL disponível em: <http://www.prodam.sp.gov.br/svma/atlas_amb/>, acesso em: maio de 2002.
- Ramanathan, V. Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons: Climatic implications. **Science**, v. 190, n. 4209, p. 50-51, 1975.
- Ramanathan, V.; Callis, L.; Cess, R.; Hansen, J.; Isaksen, I.; Kuhn, W.; Lacis, A.; Lutter, F.; Mahlmem, J.; Peck, K.; Schlesinger, M. Climate-chemical interaction and effects of changing atmospheric trace gases. **Reviews of Geophysics**, v. 25, n. 7, p. 1441-1482, Aug. 1987.

- Reinsel, G.C.; Tiao, G.C.; Wuebbles, D.J.; Kerr, J.B.; Miller, A.J.; Nagatani, R.M.; Bishop, L.; Ying, L.H. Seasonal trend analysis of published ground-based and TOMS total ozone data through 1991, **Journal of Geophysics Research**, v. 99, n. D3, p. 5449-5464, Mar. 1994.
- Roy, C.R.; Gies, H.P.; Tomlinson, D.W.; Lugg, D.L. Effects of ozone depletion on the ultraviolet radiation environment at the Australian stations in Antarctica. In: Weiler, C.S.; Penhale, P.A. ed. **Ultraviolet radiation in Antarctica: measurements and biological effects**, Antarctica Research Series, v. 62. Washington: American Geophysical Union, 1994. p. 1-15.
- Schoeberl, M.R.; Hartmann, D.L. The dynamics of the stratospheric polar vortex and its relation to springtime ozone depletions. **Science**, v. 251, n. 4989, p. 46-52, Jan. 1991.
- Solomon, S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. **Nature**, v. 347, n. 6291, p. 347-354, Sep. 1990.
- Stolarski, R.S.; Cicerone, R.J. Stratospheric chlorine: possible sink for ozone. **Can. J. Chem.**, v. 52, n.8, p. 1610-1615, 1974.
- Stolarski, R.S.; Krueger, A.J.; Schoeberl, M.R.; Mc Peters, R.D.; Newman, P.A.; Alpert, J.C. Nimbus 7 satellite measurements of the Springtime Antarctic ozone decrease. **Nature**, v. 322, n. 6082, p. 808-811, Sep. 1986.
- Tevini, M. Molecular biological effects of ultraviolet radiation. In: Tevini, M. ed. **UV-B radiation and ozone depletion: effects on humans, animals, plants, microorganisms and materials**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. cap. 5, p.125-153.
- Thompson, T.M.; Komhyr, W.D.; Dutton, E.G. **Chlorofluorocarbon-11, -12, and nitrous oxide measurements at the NOAA/GMCC Baseline Stations**. (NOAA Technical Report, ERL 428-ARL 8), Jun. 1985.
- Van der Leun, J.C.; Grujil, F.R. Influences of ozone depletion on human and animal health. In: Tevini, M. ed. **UV-B radiation and ozone depletion: effects on humans, animals, plants, microorganisms and materials**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. cap. 4, p. 95-123.
- Vianello, R.L.; Alves, A.R. **Meteorologia básica e aplicações**. Viçosa, MG. Universidade Federal de Viçosa, Imprensa Universitária, 1991. 449p.

United Nations Environment Program (UNEP), **Report of the seventh meeting of the parties to the Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer**, Nairobi, Kenya, 1995.

Wang, J.L.; Chang, C.J., Lin, Y.H. Concentration distributions of anthropogenic halocarbons over a metropolitan area. **Chemosphere**, v. 36, n. 10, p. 2391-2400, Apr. 1998.

World Meteorological Organization (WMO). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. **Global Ozone Research and Monitoring Project**. Geneva, 1995. (Report No. 37).

World Meteorological Organization (WMO). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. **Global Ozone Research and Monitoring Project**. Geneva, 1998. (Report No 43).

World Meteorological Organization (WMO). SPARC/IO₃C/GAW Assessment of trends in the vertical distribution of ozone, **Global Ozone Research and Monitoring Project**, s.l., 1998, 289p. (WMO TD No. 935). (Report No. 43).

World Meteorological Organization WMO. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. **Global Ozone Research and Monitoring Project**. Geneva, 1999. (Report No. 44).

APÊNDICE A

TABELAS

TABELA A.1. MÉDIAS MENSAIS DA RAZÃO DE MISTURA DO CFC-11 (EM pptv) NAS REGIÕES DE BARRA DE MAXARANGUAPE, CAMPO GRANDE E MARINGÁ

Mês	B. de Maxaranguape (6° S)	Campo Grande (20,5° S)	Maringá (23,4° S)
02/2001	263,4	-	-
03/2001	262,6 ± 2,1	-	-
04/2001	261,0 ± 2,4	-	-
05/2001	-	-	-
06/2001	-	-	-
07/2001	-	-	-
08/2001	264,6 ± 3,6	-	-
09/2001	268,3 ± 6,0	-	-
10/2001	265,1 ± 5,8	-	-
11/2001	263,0 ± 0,1	-	-
12/2001	264,0 ± 2,2	255,8 ± 1,2	256,8 ± 2,3
01/2002	260,0 ± 1,2	257,2 ± 1,9	256,9 ± 2,7
02/2002	263,4 ± 4,1	258,8 ± 0,9	257,5 ± 1,5
03/2002	263,2 ± 4,3	258,2 ± 0,6	259,9 ± 0,9
04/2002	259,9 ± 3,8	257,5 ± 1,9	257,1 ± 2,8
05/2002	261,3 ± 4,2	260,1 ± 1,8	258,4 ± 2,0
06/2002	258,5 ± 4,1	257,3 ± 2,5	255,3 ± 1,7
07/2002	255,4 ± 1,3	256,9 ± 1,6	255,0 ± 2,2
08/2002	257,6 ± 2,9	257,6 ± 1,2	258,5 ± 2,2
09/2002	258,7 ± 2,2	257,8 ± 1,9	258,4 ± 1,4
10/2002	258,2 ± 2,9	257,8 ± 2,7	257,7 ± 2,0
11/2002	254,9 ± 3,2	253,8 ± 1,7	254,5 ± 2,8

TABELA A.2. MÉDIAS MENSAIS DA RAZÃO DE MISTURA DO CFC-12 (EM pptv) NAS REGIÕES DE BARRA DE MAXARANGUAPE, CAMPO GRANDE E MARINGÁ

Mês	B. de Maxaranguape	Campo Grande	Maringá
	(6° S)	(20,5° S)	(23,4° S)
02/2001	541,6 ± 3,1	-	-
03/2001	546,8 ± 3,3	-	-
04/2001	545,1 ± 1,8	-	-
05/2001	-	-	-
06/2001	-	-	-
07/2001	-	-	-
08/2001	544,7 ± 0,9	-	-
09/2001	547,1 ± 2,7	-	-
10/2001	543,5 ± 4,4	-	-
11/2001	546,1 ± 0,2	-	-
12/2001	549,4 ± 3,6	540,4 ± 2,0	544,1 ± 1,2
01/2002	546,1 ± 1,2	542,2 ± 1,5	543,6 ± 3,2
02/2002	546,7 ± 1,9	546,1 ± 1,7	544,5 ± 1,9
03/2002	548,0 ± 4,3	544,9 ± 6,4	545,4 ± 0,3
04/2002	546,1 ± 3,6	543,7 ± 1,9	544,2 ± 2,0
05/2002	544,7 ± 3,5	544,6 ± 1,8	544,3 ± 3,1
06/2002	542,1 ± 2,7	541,2 ± 3,8	540,6 ± 2,7
07/2002	540,7 ± 3,8	542,7 ± 3,5	541,0 ± 3,5
08/2002	543,7 ± 2,3	544,8 ± 2,4	548,0 ± 1,8
09/2002	545,8 ± 3,6	545,5 ± 2,3	546,9 ± 3,3
10/2002	544,7 ± 3,1	545,5 ± 2,5	546,7 ± 2,8
11/2002	542,4 ± 1,7	541,0 ± 3,6	541,3 ± 3,9

TABELA A.3. MÉDIAS ANUAIS DA RAZÃO DE MISTURA DOS CFCS 11 E 12 EM 2001 E 2002 NA REGIÃO DE BARRA DE MAXARANGUAPE, E 2002 EM CAMPO GRANDE E MARINGÁ

	CFC-11 (pptv)		CFC-12 (pptv)	
	2001	2002	2001	2002
Barra de Maxaranguape	264,7±4,7	259,2±4,1	546,3±2,9	544,4±3,5
Campo Grande	-	257,6±2,2	-	543,7±3,2
Maringá	-	257,2±2,4	-	544,5±3,6

TABELA A.4. RAZÃO DE MISTURA PARA O CFC-11 NAS CAMPANHAS DE COLETA REALIZADAS EM SÃO PAULO ENTRE OS MESES DE ABRIL E OUTUBRO DE 2002

	Local	26/04	28/05	28/06	26/07	02/09	26/09	30/10
1	USP	287,4	265,3	259,2	260,5	269,8	267,7	265,8
2	Pq. do Ibirapuera	266,2	264,3	260,3	275,9	260,8	266,0	265,4
3	Espaço Ipiranga	-	262,7	250,5	271,4	259,0	261,5	265,8
4	Pq. do Anhembi	-	261,2	254,3	-	259,5	273,0	266,1
5	Pq. Cidade de Toronto	-	266,1	256,1	277,1	268,3	270,9	263,2
6	Pq. Ecológico do Tietê	266,3	261,6	255,6	260,7	260,7	270,5	259,1
7	Pq. do Estado	270,7	-	-	-	-	-	-
8	Horto Florestal	266,4	-	-	-	-	-	-

TABELA A.5. RAZÃO DE MISTURA PARA O CFC-12 NAS CAMPANHAS DE COLETA REALIZADAS EM SÃO PAULO ENTRE OS MESES DE ABRIL E OUTUBRO DE 2002

	Local	26/04	28/05	28/06	26/07	02/09	26/09	30/10
1	USP	719,0	608,6	612,6	621,6	560,0	634,2	615,2
2	Pq. do Ibirapuera	618,5	700,7	577,4	657,6	898,0	633,2	632,0
3	Espaço Ipiranga	-	594,0	573,2	578,2	1395,8	595,2	702,4
4	Pq. do Anhembi	-	591,9	578,7	-	554,0	578,3	609,9
5	Pq. Cidade de Toronto	-	603,3	562,4	969,7	564,1	626,3	585,9
6	Pq. Ecológico do Tietê	558,7	554,2	551,2	562,8	551,1	558,3	550,8
7	Pq. do Estado	589,9	-	-	-	-	-	-
8	Horto Florestal	580,7	-	-	-	-	-	-